

硫酸根离子与聚合铝的反应过程及其产物形态

蒋华明^{1,2}, 王东升^{1*}, 王连军² (1. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085; 2. 南京理工大学化工学院, 南京 210094)

摘要: 对不同 Al/SO_4^{2-} 比及碱化度条件下 PACl 与 SO_4^{2-} 的反应过程进行研究, 分析了体系中总铝浓度及形态分布变化规律, 测定了各沉淀/结晶产物的组成, 并对其形貌进行了扫描电镜观察. 实验结果表明: 碱化度对 PACl/ SO_4^{2-} 反应体系有较大影响, 随着碱化度(B 值)的增加, 沉淀/结晶的析出速率加快, 结果析出物中 OH 含量逐渐增加, 而 SO_4^{2-}/Al 比率从 0.45 ~ 0.30 逐渐降低. 各聚合铝水解形态与 SO_4^{2-} 反应速率上存在明显差异, 从而为其混凝优势形态的分离纯化创造了条件.

关键词: 聚合铝; 硫酸根; 混凝; 形态分析; 扫描电镜观察

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2003)04-04-0073

Speciation and Characterization of Interaction of PACls with Sulfate

Jiang Huaming^{1,2}, Wang Dongsheng¹, Wang Lianjun² (1. SKLEAC, Res. Center for Eco Env. Sci., Chinese Academy of Sci., Beijing 100085, China; 2. Institute of Chemical Engineering, Nanjing Univ. of Sci. & Tech., Nanjing 210094)

Abstract: The interaction of sulfate with various PACl was investigated by using Ferron assay, chemical analysis and SEM. The experimental results showed that the basicity ($B = [OH^-]/[Al]$) exhibited significant role in the PACl-sulfate reaction. It indicated different species in various PACl under different reaction pathway with sulfate. The Al_6 formed precipitation quickly with sulfate, while Al_5 underwent slowly crystallization. The decrease of Al_6 resulted in the limit of ferron method. The different speciation component in PACls formed different crystal morphology and chemical composition with sulfate. Increase the basicity, the content of sulfate in precipitate decreased from 0.45 to 0.30.

Keywords: PACl; sulfate; coagulation; speciation analysis; Scanning Electron Microscopy

聚合氯化铝作为主流无机高分子絮凝剂, 由于其优质高效的特点而广泛应用于水处理. 其主要组成为羟基铝聚合形态混合物, 其中优势形态被认为是 Al_6 或 Al_{13} 部分. 但是由于制备工艺以及反应条件所限, 该优势形态的含量一直不能达到很高的水平, 因而限制了絮凝效果的进一步提高^[1]. 因此, 对其优势作用形态的形成机理及其反应性能进行研究具有重要的现实意义, 也将对絮凝机理认识的深化起到推动作用^[2]. 同时, 积极寻求恰当可行的分离纯化方法以获取单一的 Al_{13} 形态, 对其物化性能进行深入探讨, 成为该领域研究的热点之一.

本文首先制备了各种碱化度条件下的 PACl 溶液, 对其与 Na_2SO_4 反应过程进行了系统的研究. 探讨了 PACl 体系中不同羟基铝聚合形态在反应速率上的差异, 确定了其沉淀/结晶产物组

成, 并用扫描电镜对形貌进行了观察研究. 以此为高纯纳米 Al_{13} 的分离纯化工艺的研究, 进一步提高混凝效果, 提供一定的指导作用.

1 实验部分

1.1 PACl 的制备

将适量 $AlCl_3 \cdot H_2O$ (分析纯) 溶于去离子水中, 制得 $AlCl_3$ 储备液(约 2.5 mol/L)并标定. 称取一定 $AlCl_3$ 储备液于锥形瓶中, 加入少量去离子水稀释, 在通 N_2 的同时缓慢滴加浓度为 0.5 mol/L 的 NaOH 溶液, 并用磁力搅拌器强烈搅拌, 反应结束后继续搅拌 2h, 制得碱化度 B 分别为 0, 1.0, 2.0, 2.2, 2.5 的系列 PACl, 置于冰箱中保存. 熟化 24h 后, 使用 Ferron 逐时络合比

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50078051)

作者简介: 蒋华明(1978-), 男, 硕士.

收稿日期: 2002-07-19; 修订日期: 2002-10-15

* 联系人

色法(天美 8500 型紫外/可见分光光度计)进行形态分析.

表 1 PACl 的形态分布特征¹⁾/ %

Table 1 The speciation distribution of PACls/ %					
B	0	1.0	2.0	2.2	2.5
Al _a	90.1	59.1	24.1	15.1	6.4
Al _b	9.9	38.5	70.3	69.7	59.5
Al _c	0	2.4	5.6	15.2	34.1

1) Al_a 为与 Ferron 在 1 min 内反应的部分, Al_b 为与 Ferron 在 1 min ~ 2 h 内反应的部分, Al_c 为基本不与 Ferron 反应的部分.

1.2 PACl 与 SO₄²⁻ 的反应

取上述熟化后 PACl 与 Na₂SO₄ 溶液按 Al/ SO₄²⁻ 比为 5:1, 2:1, 1.5:1, 1:1, 1:1.5, 1:2, 1:5 混合于 25 mL 比色管中,按不同时间间隔取样,用 Ferron 法进行余铝含量的分析,测定 Al/ SO₄²⁻ 沉淀反应的最佳投加比例及反应时间.此外,还对 1:1 系列不同时间间隔取样进行其形态变化的连续观察,即获得其与 Ferron 混合比色液反应的连续变化曲线.从 2 方面来探讨不同 B 值 PACl 由于形态分布的不同与 SO₄²⁻ 反

应历程存在的较大差异.

1.3 沉淀产物组成测定及形貌观察

将不同碱化度的 PACl 与 Na₂SO₄ 溶液按 Al/ SO₄²⁻ 比为 1:1 投加,反应 2 d 后过滤沉淀并用去离子水洗涤数次,在 60 ℃ 下烘干.取粉末若干,用 HCl 加热煮沸分解后,分别用 Ferron 法测定总铝,离子色谱(Dionex 4500i) 测定 SO₄²⁻,原子吸收(HITACHI Z-6100) 测定 Na⁺ 含量,通过电荷守恒求得 OH 含量,并用扫描电镜(HITACHI S-570) 分别对其形貌特征进行观察.

2 实验结果与讨论

2.1 PACl 与 SO₄²⁻ 的相互作用

2.1.1 SO₄²⁻ 与 PACl 反应过程的形态变化特征

将碱化度 B 为 1.0, 2.0, 2.5 的 PACl 与 Na₂SO₄ 按 Al/ SO₄²⁻ 比为 1:1 混合,并在不同时间间隔取上清液用 Ferron 法测定其形态分布与变化状况,结果如图 1 所示.

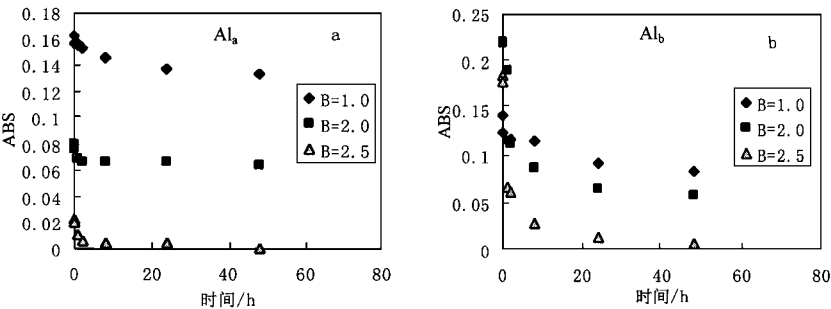


图 1 不同碱化度 PACl/ SO₄²⁻ 反应 Al_a, Al_b 变化曲线

Fig.1 The change of Al_a and Al_b in the reaction of SO₄²⁻ with PACl of different basicity

图 1 a 为 Al_a 的变化曲线.由图 1 a 结果可见, Al_a 含量随反应时间的增长先出现一定程度的下降,而后趋于稳定.同样, Al_b 组分表现出基本同步的变化(见图 1 b).说明 Al_a 的下降有可能是由于 Ferron 法测定过程中,一部分单体是由 Al_b 组分解离出来的,而随着 Al_b 形态的逐渐减少,这部分单体形态在 Al_a 中的贡献也随之消失.另外,实验过程中发现, Al_c 在数分钟内即与硫酸根反应形成无定形沉淀.

通过对 Al_b 浓度随时间变化曲线的观察可以看出,不同 B 值下的曲线基本平行.即随着 B

值的增加,虽然 Al_b 的浓度降低,但是结晶过程速率基本相同.同时实验过程中发现 PACl 与 Na₂SO₄ 混合后会立即产生大量胶状沉淀,即 Al_c 与 SO₄²⁻ 快速沉淀在数分钟内即可完成,而 Al_b 与 SO₄²⁻ 形成晶体析出的动力学过程较慢.因此,可以应用这一速率差异对 Al_b 与 Al_c 加以分离,并进行后续的进一步分离纯化.

2.1.2 不同 Al/ SO₄²⁻ 比对反应过程的影响

聚合铝与硫酸根的相互作用是通过离子缔合作用进行的,低浓度硫酸根离子存在时,主要以外层缔合物为主,但随溶液离子强度及硫酸

根离子浓度的增加,内层络合离子逐渐增多,则生成碱式羧基硫酸铝.因而,沉淀分离 Al_b , Al_c 时较高的 SO_4^{2-} 浓度也是必须的.由于不同碱化度 PACl 的形态分布存在着较大的差异(见表 1),它们与 Na_2SO_4 的反应历程也有明显的不同.因此,研究了不同 Al/SO_4^{2-} 比对聚合铝与硫酸根的反应过程的影响(如图 2 所示).

由于存在有足够多的 SO_4^{2-} ,因而能继续与 Al_b 反应; Al_a 含量较多的 B1.0 样品则经过数天后体系中总铝才出现一定的下降,这种现象是由于体系中 Al_b 浓度过低造成的;而 Al_b 占较大比例的 B2.0 样品沉淀速度一直显得比较稳定,晶体均匀生成,而且由于 Al_c 较少, Al/SO_4^{2-} 为 1:5 体系中与 Al_c 发生快速沉淀的 SO_4^{2-} 量也较少,过量 SO_4^{2-} 的存在产生同种电荷的排斥作用,降低了与 Al_b 的结合能力.同时,不同 Al/SO_4^{2-} 的实验表明:当 SO_4^{2-} 过量时更有利于 Al_b 和 Al_c 与之结合的沉淀形成,并且以 Al/SO_4^{2-} 处于 1:1 附近对 Al_b 和 Al_c 沉淀效果最佳.

2.2 碱式羟基硫酸铝组成及形貌分析

将不同碱化度的 PACl 与 Na_2SO_4 按 Al/SO_4^{2-} 为 1:1 混合,反应 2 d 后过滤沉淀,洗涤烘干后的粉末进行其组分的分析测定.分子表达式分别为 $Na_{0.03}Al(OH)_{2.33}(SO_4)_{0.35}(H_2O)_x$ ($B=1.0$), $Na_{0.06}Al(OH)_{2.40}(SO_4)_{0.33}(H_2O)_x$ ($B=2.0$), $Na_{0.12}Al(OH)_{2.46}(SO_4)_{0.33}(H_2O)_x$ ($B=2.2$), $Na_{0.35}Al(OH)_{2.69}(SO_4)_{0.30}(H_2O)_x$ ($B=2.5$).随着碱化度的增加,(OH) 含量逐渐增加,说明粉末前驱体中的 Al_c 成分依次递增; (SO_4) 含量逐渐降低,是由于在较高碱化度 PACl 中每个 Al 离子平均所带的正电荷较低,相应结合带负电荷的硫酸根量也越低;Na 离子含量增加,是因为高碱化度体系中,由于 Al_c 比例较高,使得沉淀物更接近胶状物,难以进行洗涤过滤.

同时,不同碱化度的不同结构形态的分布也造成了粉末成分微观形貌既有共同点,又存在明显的差异.通过 4 种粉末的扫描电镜观察(图 3),发现 4 种粉末中均含有正四面体结构的晶体和不规则形状的晶体,其中 $B=2.0, 2.2$ 样品中正四面体结构的晶体含量较高;不规则形状的晶体则在 $B=2.5$ 样品中大量出现;而一些针状,球状的颗粒在 $B=1.0$ 样品中最多, $B=2.0$ 样品中少量出现,随着碱化度的升高而消失.一般认为^[3~6]正四面体结构的晶体是由 Al_{13} 与硫酸根结合而成的,而 Al_{13} 的成分越多,

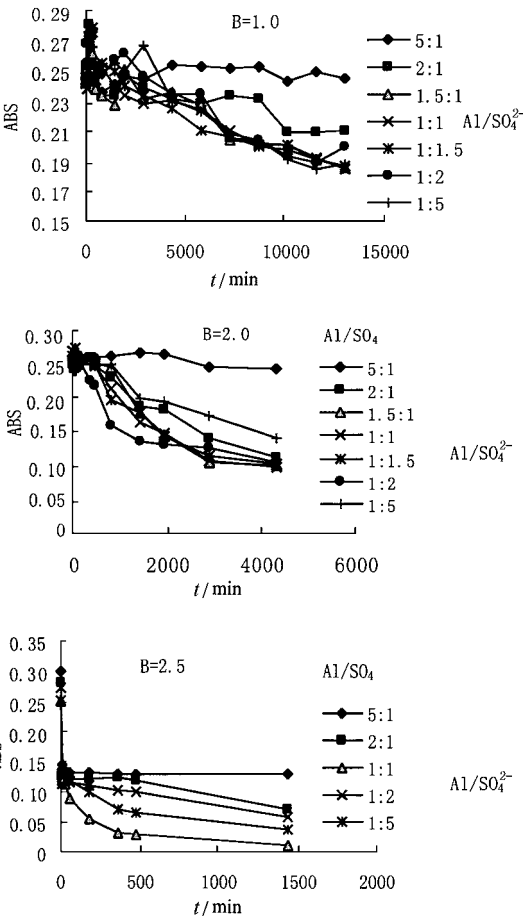


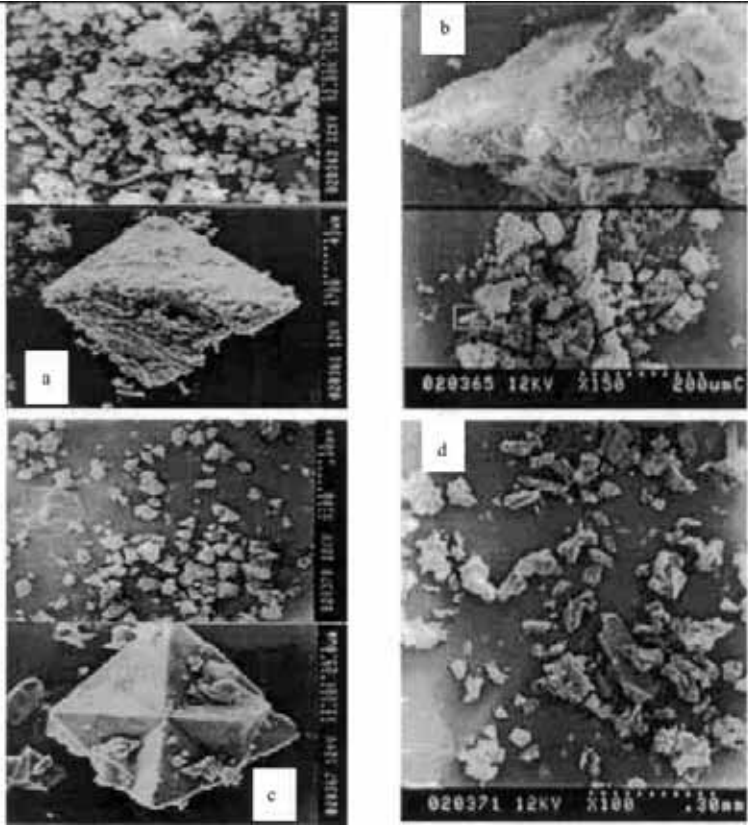
图 2 不同碱化度及 Al/SO_4^{2-} 比条件下总铝变化曲线

Fig.2 The change of total aluminum under different Al/SO_4^{2-} ratio and basicity

由图 2 可知, Al_a 含量最少, Al_c 含量较多的 B2.5 样品反应明显呈 2 个阶段,反应初期铝离子浓度迅速下降,然后进入均匀结晶阶段. Al_c 沉淀速率最快, Al_b 形成晶体的过程比较均匀, Al/SO_4^{2-} 比为 5:1 体系中较少的 SO_4^{2-} 很快被 Al_c 耗尽,因而不能继续与 Al_b 生成晶体,曲线在下降一段后即出现平台.而 $Al/SO_4^{2-} \leq 1$ 体系

对应 Al_b 沉淀越多; $B=1.0, 2.0$ 样品中的球状、针状颗粒对应着 Al_b 中部分 Ferron 快速反应成分,即 Al_b 中低聚合度的部分;不规则形状晶体则对应随着 Al_b 中 Ferron 慢速反应部分,说明

随碱化度的增加,不仅是 Al_b 的所占比例,而且其构成也在发生变化,聚合度逐渐变大,甚至有 $Al(OH)_3$ 产生,它们与 SO_4^{2-} 生成的晶体形貌与低碱化度 PACl 的产物有着显著的差别.



a. $B=1.0$ b. $B=2.0$ c. $B=2.2$ d. $B=2.5$

图 3 不同 B 值 PAC 制得碱式羟基硫酸铝粉末电镜照片

Fig.3 The SEM of basic aluminum sulfate powders prepared from PACl of different basicity

3 结论

实验结果表明,不同碱化度的 PACl 与 SO_4^{2-} 反应速率,产物形貌及组成均有显著的差异,这些均由 PACl 中形态分布、平均电荷不同所导致.在高碱化度下, Al_c 的沉淀非常迅速,而 Al_b 结晶速率则相对缓慢.因此,可以考虑在高碱化度下利用这种沉淀/结果速率差异对 Al_b 、 Al_c 形态进行纯化分离,对进一步开展 PACl 纯化分离工艺研究,提高混凝絮凝效果具有一定的现实意义.

参考文献:

1 汤鸿霄.羟基聚合氯化铝的絮凝形态学.环境科学学报,

1998,18(1):1~10.
2 王东升,汤鸿霄,高琼,邵景力. Al_{13} 形态分离纯化方法的初步研究.环境化学,2000,19(5):389~394.
3 Gerhard F,Christian L,Paul W S. On the Chemistry of the Keggin Al_{13} Polymer.1. Acid-Base properties. J. Coll. & Interf. Sci.,1992,149(1):256~267.
4 Wei-Zi W, Hsu P H. The Nature of Polynuclear OH^-Al Complexes in Laboratory-Hydrolyzed and Commercial Hydroxy-aluminum Solutions. Clays and Clay Minerals,1994,42(3):356~368.
5 Tsai P P, Hsu P H. Studies of Aged OH^-Al Solutions Using Kinetics of Al -Ferron Reactions and Sulfate Precipitation. J. Soil. Sci. Soc.,1984,48:59~65.
6 Tsai P P, Hsu P H. Aging of Partially Neutralized Aluminum Solutions of Sodium Hydroxide/Aluminum Molar Ratio = 2.2. J. Soil. Sci. Soc.,1985,49:1060~1065.