

化学沉淀分离-置换法提纯 Al_3 的工艺研究

李国红^{1,2}, 石宝友^{1*}, 王东升¹, 崔亚莉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. 中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 北京 100083)

摘要: 采用 AlCl_3 溶液和 Na_2CO_3 粉末在不同温度下制备了不同浓度的聚合氯化铝(PACl). 以选定的中等浓度、高 Al_3 含量的 PACl 为原液, 研究了 Al_3 与硫酸盐沉淀反应过程中 SO_4/Al 摩尔比、反应体系起始总铝浓度的影响以及 Al_3 硫酸盐与 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 置换反应过程中的 Ba/SO_4 摩尔比、超声、温度等因素的影响. 实验结果表明, 在制备温度为 50°C 条件下, 浓度在 $0.4 \sim 0.6 \text{ mol/L}$ 范围的 PACl 含有较高的 Al_3 . 沉淀分离反应的最佳 SO_4/Al 摩尔比为 $0.6:1$; 生成的 Al_3 硫酸盐沉淀物为正四面体状晶体. 在 Al_3 硫酸盐与 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 溶液置换反应过程中, Ba/SO_4 的最佳摩尔比为 $1:1$, 反应温度及超声作用对置换反应的影响较小; 提高 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 的起始浓度可以得到相应较高浓度的纯化 Al_3 溶液. 所得 Al_3 纯度的统计平均值为 92.1% .

关键词: 聚合氯化铝; Al_3 ; 分离提纯

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)02-0352-06

Separation and Purification of Al_3 by Chemical Precipitation and Metathesis

LI Guo-hong^{1,2}, SHI Bao-you¹, WANG Dong-sheng¹, CUI Ya-li²

(1. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. School of Water Resources & Environment, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: PACls with different concentrations were prepared by adding sodium carbonate powder into AlCl_3 solution. Medium concentration and high Al_3 content of PACl was chosen to carry out Al_3 separation processes. The influences of SO_4/Al molar ratio and the initial total Al concentration on the precipitation reactions of sulfate with different Al species were investigated. The factors influencing the metathesis reaction between solid $\text{Al}_3\text{-SO}_4$ and $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ were evaluated. Results showed that high Al_3 PACl could be obtained at the medium high concentration range of $0.4 \sim 0.6 \text{ mol/L}$, the optimum SO_4/Al ratio was $0.6:1$ for precipitation- separation of Al_3 , $\text{Al}_3\text{-SO}_4$ precipitates were mostly consisted of tetrahedral crystals. During the metathesis reaction, Ba/SO_4 molar ratio of $1:1$ is the optimal value. Small range temperature variation and ultrasonic action had no marked influence on metathesis reaction rate and final Al_3 concentration. Higher initial $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ concentration could produce higher concentration Al_3 accordingly. The purity of Al_3 solution could be reached to 92.1% statistically.

Key words: polyaluminum chloride; Al_3 ; separation

聚合氯化铝(PACl)是在传统铝盐基础上发展起来的一种无机高分子絮凝剂, $\text{Al}_3[\text{AlO}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}]$ 被认为是 PACl 中的最佳凝聚絮凝形态, 其含量反映了制品的絮凝效能^[1~3]. 然而, 现有 PACl 产品质量参差不齐, Al_3 含量一般都很低(小于 40%). 如何提高 PACl 产品中 Al_3 的含量成为生产和研究的重要目标. 另一方面, 以往对 Al_3 溶液化学和混凝作用的研究也主要是以多种形态共存的水解铝溶液为基础进行的, 所得结果实际是溶液中多种形态铝的综合作用, 难以确切区分 Al_3 的作用机理. 因而高纯 Al_3 的制备和获取将会极大地促进对这些问题的深入研究, 为高品质纳米絮凝剂的生产提供依据. 另外, 高纯 Al_3 产品的出现还将可能成为一种新的化学试剂和化工原料, 促进其它相关领域的研究和发展.

目前文献已报道的 Al_3 的分离纯化方法有 $\text{SO}_4^{2-}\text{-Ba}^{2+}$ 分离置换法^[4, 5]、柱层析法^[6]和乙醇-丙酮混合溶剂法^[7]. 其中 $\text{SO}_4^{2-}\text{-Ba}^{2+}$ 分离置换法提出后被成功应用于 PACl 中 Al_3 分离提纯, 但以往的研究大多以低浓度 PACl(小于 0.1 mol/L)为原液、以试管等小体积反应器进行分离提纯操作, 这与批量生产的实现还存在很大距离. 本实验针对中等浓度 PACl 中的 Al_3 分离提纯进行了研究, 制备了具有较高浓度和较高 Al_3 含量的 PACl, 对沉淀分离过程中 SO_4/Al 比值、总铝浓度的影响作了探讨, 对置换提纯过程中 Ba/SO_4 比值、超声和温度等影响因素做了评价.

收稿日期: 2006-01-23; 修订日期: 2006-04-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(50578155)

作者简介: 李国红(1980~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水处理与混凝过程.

* 通讯联系人, E-mail: byshi@rcees.ac.cn

1 材料与方法

1.1 PACl 的制备

采用投加 Na_2CO_3 粉末法制备碱化度 $B = 2.4$ (OH/Al 摩尔比) 的 PACl. 按照预定不同 Al 浓度称取一定量 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯) 加入适量去离子水溶解并转移到三孔反应器中, 用恒温水浴器 (HX-1050 恒温循环器) 控制反应温度, 在快速机械搅拌 (JJ-1 型定时电力搅拌器) 条件下, 分步缓慢加入定量无水 Na_2CO_3 粉末 (分析纯), 在加碱过程中尽量避免浑浊和沉淀的出现. 加碱结束后继续搅拌 2 h, 冷却至室温后将溶液定容并转入塑料瓶中熟化 24 h, 然后置于冰箱中保存.

1.2 SO_4^{2-} 与 Al_{13} 的化学沉淀分离

取一定体积 PACl 溶液置于烧杯中, 磁力搅拌的同时, 按照预定 SO_4/Al (摩尔比) 和反应体系的起始总铝浓度加入一定量的不同浓度 Na_2SO_4 溶液, 并开始计时, 在反应过程的不同时间取样, 过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜, 将滤液以浓 HNO_3 消解, 用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES, Perkin Elmer Co., 美国) 测定反应过程中不同时间的余铝浓度. 将反应后过滤所得的 Al_{13} 硫酸盐沉淀物用去离子水冲洗数次后, 自然风干, 用扫描电镜 (SEM, S-3000N, HITACHI, 日本) 观察其形貌.

1.3 Al_{13} 硫酸盐与 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 的置换反应

1.3.1 Ba/SO_4 最佳比例的选取

称取一定量的 Al_{13} 硫酸盐沉淀物, 加入一定体积去离子水并搅拌 (JTY 型搅拌器) 形成悬浊液. 再根据沉淀物中硫酸根含量 (由沉淀物化学组分的测定计算得出), 以预定的 Ba/SO_4 (摩尔比) 加入浓度为 0.306 mol/L 的 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 溶液. 分别在反应不同时间取样, 过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜, 滤液用 Ferron 法进行形态表征, 并用 ICP-OES 测定铝的浓度.

1.3.2 超声及反应温度的影响

称取一定量 Al_{13} 硫酸盐沉淀物, 加入定量去离子水搅拌, 按照所选定的 Ba/SO_4 比值加入浓度为 0.306 mol/L 的 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, 分别在不使用和使用超声振荡器 (SK5200H 型超声器) 的条件下进行反应, 并在反应不同时间取样, 过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜, 对滤液进行 Ferron 形态分析和 ICP-OES 铝浓度测定. 在超声实验过程中采用水浴循环方式保持反应体系恒定在室温.

在研究反应温度的影响时, 不采用超声作用, 以

循环水浴控制温度 (TDA 系列温控仪) 分别为 $30^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 和 $40^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$, 其它条件同上.

1.3.3 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 浓度的影响

称取一定量 Al_{13} 硫酸盐沉淀物, 加入定量去离子水搅拌, 按照所选定的 Ba/SO_4 比值加入不同浓度的 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, 并在反应不同时间取样, 过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜, 滤液进行 Ferron 形态分析和 ICP-OES 铝浓度测定.

1.4 Ferron 形态分析

Ferron 法的具体操作可参见文献 [8]. 大量研究表明: 当 B 值在 $2.0 \sim 2.5$ 范围内时, Ferron 法所测 PACl 中 Al_b 含量与 Al_{13} 基本相当, 本研究所用 B 值在此范围内, 故 Al_b 可以用来表示 Al_{13} 的含量.

2 结果与讨论

2.1 制备温度与浓度对 PACl 中 Al_{13} 含量的影响

不同浓度和不同温度条件下制备的 PACl 中 Al_b 的含量如图 1 所示. 可以看出, 随 PACl 浓度的不断升高, Al_b 含量呈下降趋势, 并且当浓度大于 0.6 mol/L 时, Al_b 的降低速度明显加快. 另一方面, Al_b 含量随浓度的降低程度因温度不同而有较大的差异, 2 种温度条件下 Al_b 随浓度的变化曲线存在一个交点. 在浓度小于 0.8 mol/L 时, 50°C 下制备的 PACl 中 Al_b 含量明显高于 70°C 下的情形, 而当浓度大于 0.8 mol/L 时, 情况则相反. 这主要是由于温度对 Al_{13} 的形成和转化在不同浓度时有不同的影响机制. 在总铝浓度相对较低时, 升高温度促进了 Al_{13} 单体的聚合和结构的改变从而使之形成较大的聚集体 (如 Al_c); 而当浓度增大到一定程度后, 碱的加入极易使反应体系中形成局部沉淀, 而较高的温度有利于促进沉淀的溶解, 沉淀存在的时间越短其活性越高, 向 Al_{13} 转化的可能性就越大. 因此, 在高浓度时适当升

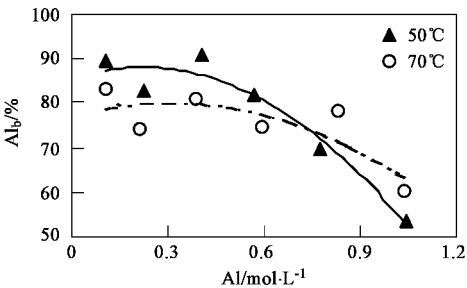


图 1 不同温度下制备的 PACl 中 Al_b 含量随浓度的变化
Fig.1 Al_b content changes with PACl concentration and preparation temperature

高温反而对 Al_{13} 的生成有利. 另外, PACl 中 Al_{13} 含量随浓度的增大而降低还与体系的 pH 值有关. 在较低浓度时, 溶液的 pH 值相对较高(4.0 左右), Al_{13} 在水溶液中能保持相对稳定^[2]. 而在较高浓度时, 溶液的 pH 值进一步降低, 酸性增强, 而 H^+ 能够促进 Al_{13} 分解使之形成简单形态.

PACl 作为后续分离提纯 Al_{13} 的原液, 其浓度越高、 Al_{13} 的含量越高, 就越有利于提高后续操作过程的效率. 在本实验条件下可以看出, 在中等浓度(0.4 ~ 0.6 mol/L)范围内、50℃ 条件下制备的 PACl 中 Al_{13} 含量最高. 所以, 下面的沉淀分离实验中选取了 50℃ 下制备的 $B = 2.4$ 、浓度为 0.5 mol/L PACl 作为提纯 Al_{13} 的原液, 其形态分布为 Al_a 12.9%, Al_b 83.2%, Al_c 3.9%.

2.2 影响 Al_{13} 与硫酸根沉淀分离反应的因素

2.2.1 SO_4/Al 比值和起始总铝浓度对 Al_{13} 沉淀分离的影响

以所选取的 PACl 为原液, 按照不同的 SO_4/Al

比值和所设定的起始反应体系总铝浓度进行了沉淀分离反应实验, 结果如图 2 所示. 很明显, 在 3 种不同的起始反应体系总铝浓度条件下, 当 SO_4/Al 为 0.2:1 时, 在实验时间范围内, 被沉淀分离的 Al_{13} 量非常少, 表明此时所加入的硫酸根量不足. 而 SO_4/Al 等于或大于 0.4:1 时, Al_{13} 硫酸盐沉淀开始大量生成. 但在不同起始反应总铝浓度条件下, SO_4/Al 对反应的影响也不一样. 当起始总铝浓度为 0.1 mol/L 时, SO_4/Al 为 0.4:1 的反应过程中沉淀出现速度相对较慢. 而当 SO_4/Al 为 0.6:1, 0.8:1 和 1:1 时, 沉淀反应过程中溶液余铝浓度曲线出现了 3 个阶段, 即起始阶段的快速沉淀反应(可以认为主要是 Al_c 与硫酸根的反应)、随之持续约 1 min 的过渡阶段以及后面的慢速沉淀反应阶段(主要是 Al_{13} 与硫酸根的反应). 在反应体系的起始总铝浓度为 0.25 mol/L 和 0.40 mol/L 时, 硫酸根与 Al_c 生产沉淀和与 Al_{13} 生成沉淀反应的中间过渡阶段消失, 且反应体系的起始总铝浓度越高开始出现沉淀的速度也越快.

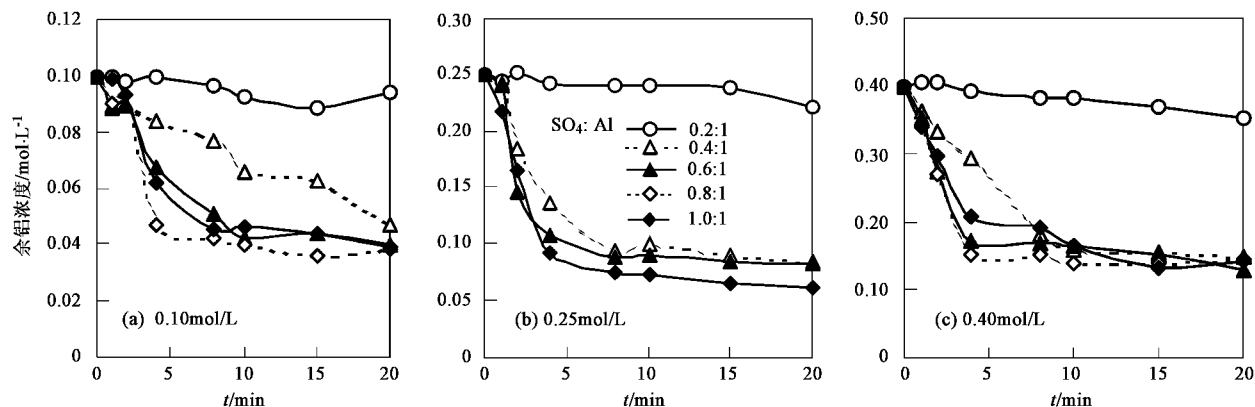


图 2 总铝浓度和 SO_4/Al 比值对沉淀分离反应的影响

Fig. 2 Residual Al concentration changes with time during reaction of PACl with sulfate at different SO_4/Al ratios and different initial Al concentration

以往在低浓度条件下(小于 0.05 mol/L)进行的沉淀分离反应曾发现, 硫酸根与 Al_c 和 Al_b 反应的过渡期至少有 20 min 以上, 利用这个过渡时间足以实现将 Al_c 从体系中分离出去. 但在本实验中发现, 即使在起始总铝浓度为 0.1 mol/L 时, 硫酸根与 Al_c 和 Al_b 的反应之间也只有很短暂的过渡, 而在其它 2 个总铝浓度时过渡阶段几乎消失. 因而可以认为, 在起始反应体系的总铝浓度大于 0.1 mol/L 时, 通过硫酸盐沉淀的方式实现 Al_c 和 Al_b 的分步分离是困难的, 这是与低浓度条件下所进行的沉淀分离显著不同的一个特点. 另一方面, 在低浓度条件下硫酸根

与 Al_b 的沉淀反应极为缓慢, 即使在 SO_4/Al 比值在 1.0 时, 反应也常常需要持续进行 24 h 以上, 而在本实验的浓度范围内, 当该比值为 0.6:1 时便能够快速使反应达到准平衡状态. 如果再增大该比值, 对反应速度和反应进行的程度都没有明显的促进, 反而在有些情况下还会有不利影响, 使反应速度略有降低.

当反应时间大于 5 min 时, 3 种体系余铝浓度变化曲线接近平台阶段. 但同时也可以发现当反应时间延续到 20 min 时, 溶液中余铝浓度仍占起始浓度的 25% 以上. 在体系起始总铝浓度为 0.1 mol/L 时,

余铝浓度更是高达近 35%，这远远大于 PACl 中 Al_a 的含量。由于反应体系中硫酸根的加入量是相对过剩的，说明体系中仍有剩余的 Al_{13} 与硫酸根存在，只是形成固相沉淀的速度已经极其缓慢。

2.2.2 Al_{13} 硫酸盐沉淀物表征

选取 SO_4/Al 为 0.6 : 1，起始总铝浓度为 0.25 mol/L 的体系，在反应进行 10 min 后，将过滤后所得沉淀物自然风干，进行电镜观察。如图 3(a)，所观察的沉淀物为正四面体，这与文献所报道的 Al_{13} 硫酸盐晶体的形貌是一致的。尽管沉淀物中包含了 Al_c 的硫酸盐，但并没有发现与之相应的无定形状物质。这一方面是由于 PACl 的原液中 Al_c 含量相对较低，在固相沉淀产物中占有的比例很小；另一方面可

能是由于 Al_c 的硫酸盐沉淀物作为 Al_{13} 与硫酸盐形成晶体的“核”被包裹在了四面体晶体的内部。经测定该沉淀物组成分子式为： $\text{Na}_{0.07} \text{Al}(\text{OH})_{2.11} (\text{SO}_4)_{0.48} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ 。图 3(b) 为分离反应 10 min 后的体系经过滤所得滤液在室温下继续放置 24 h 所得沉淀物自然风干后的扫描电镜图，其形貌呈现为球状物。沉淀物组成分子式为： $\text{Na}_{0.02} \text{Al}(\text{OH})_{2.28} (\text{SO}_4)_{0.37} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ 。该物质尽管仍为 Al_{13} 与硫酸根的结晶体，但其组成和形貌与先前生成的晶体有较大的不同， Na^+ 和 SO_4^{2-} 所占比例有所降低，而 OH^- 比例有所升高。Tsai 的实验结果也发现^[9]，因条件不同 Al_{13} 既可以与硫酸根形成正四面体状也可以形成球状，而 Al_c 则主要生成一些无定形物质。

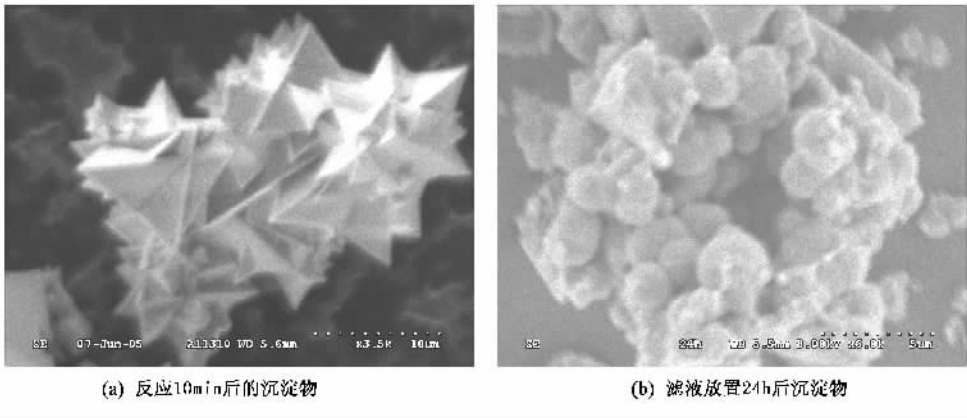


图 3 Al_{13} 硫酸盐沉淀 SEM 扫描电镜图
Fig.3 SEM images of sulfate- Al_{13} precipitates

2.3 Al_{13} 硫酸盐与 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 的置换提纯反应

2.3.1 提纯后溶液形态分布结果的统计分析

需要指出的是，本部分实验中所有纯化 Al_{13} 溶液的形态分布结果大致相同，与反应过程的 Ba/SO_4 比值、超声作用、温度和起始 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 浓度都没有显著相关性，因此可用统计分析的方法得出形态分布的信息。对应每个样品都进行了 Ferron 法测定 Al_a 、 Al_b 浓度和 ICP-OES 法测总铝浓度(Al_t)，共包含 80 个样品(样本)。样品中 Al_a 、 Al_b 之和与 Al_t 百分比的统计结果如图 4(a)所示，可以看出，由于测定方法误差的存在，Ferron 法所测 $\text{Al}_a + \text{Al}_b$ 值略大于 ICP-OES 法所测 Al_t 值，这说明所得 Al_{13} 溶液中 Al_c 的含量极低，不能被有效检出。因此，可以认为纯化后溶液中只存在 Al_a 、 Al_b 2 种形态，总铝浓度即为二者浓度之和。 Al_b (Al_{13}) 的百分比的统计结果如图 4

(b)所示， Al_{13} 百分比的统计平均值为 92.1%，相应 Al_a 百分比统计平均值为 7.9%。

2.3.2 Ba/SO_4 比值对置换反应的影响

图 5 所示为置换反应过程中在不同 Ba/SO_4 比值下 Al_b 随时间变化的曲线。可以发现， $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 与 Al_{13} 硫酸盐的反应在经历约 20 min 后就已经基本结束，溶液中 Al_{13} 的量不再有明显的增加。相反，当 Ba/SO_4 比值为 1 : 3 时，随反应时间延长， Al_{13} 的量反而有所下降。另一方面， Ba/SO_4 为 1 : 3 和 1 : 2 时被提纯出的 Al_{13} 最终浓度低于其它比值时的情况，说明加入 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 的量不足，固相反应物中与 Al_{13} 结合的 SO_4^{2-} 仅有一部分与 Ba^{2+} 反应。而 Ba/SO_4 比值为 3 : 1 和 2 : 1 时，最终所得溶液中 Al_{13} 浓度与 Ba/SO_4 为 1 : 1 时几乎完全相同，没有明显的升高，表明当 Ba/SO_4 大于 1 : 1 时， $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 是过量的，这样会

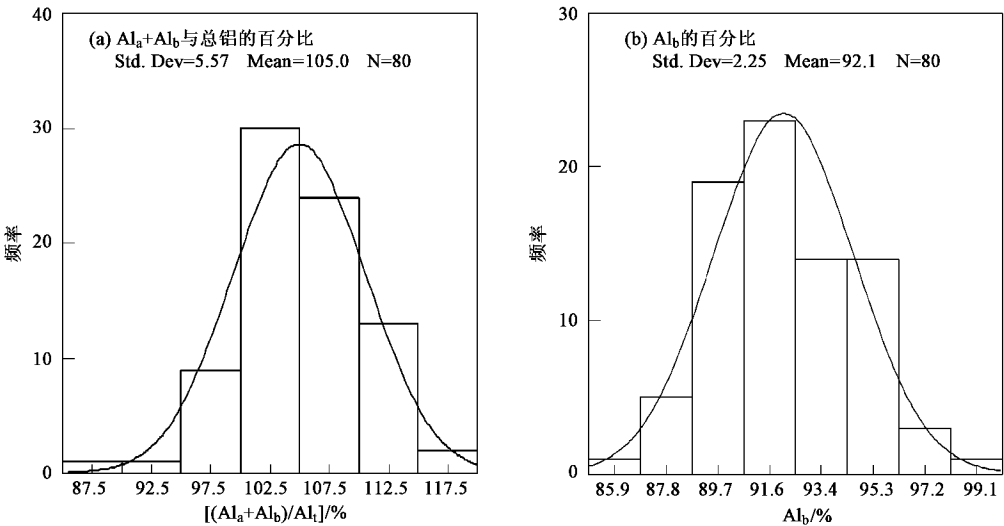


图 4 Ba(NO₃)₂ 置换反应后 Al_a、Al_b 和总铝浓度的统计分析

Fig.4 Statistical presentation of Al_a, Al_b, Al_t data after Ba(NO₃)₂ metathesis reactions

使被提纯出的 Al₁₃ 溶液存在过多的 Ba²⁺ 和 NO₃⁻ 杂质离子. 所以在置换提纯反应中选择 Ba/SO₄ 为 1:1 较为合适, 这也同以往的文献结果是一致的^[5]. 需要指出的是, 本研究中所采用的 Ba(NO₃)₂ 浓度接近室温下的饱和浓度值(在加入到混合反应体系后有所稀释), 这就使得置换反应速度较快, 20 ~ 30 min 就可以完成. 而相应低浓度下置换反应过程则往往需要 2 ~ 3 h 的时间. 这表明, 提高反应溶液的浓度可以极大地提高反应速率.

和使用较大的烧杯作为反应器时, 仅靠超声作用难以实现反应体系的均匀混合, 必须辅以机械搅拌. 在此, 比较了超声和机械搅拌联合作用与只采用机械搅拌 2 种方式对置换反应的影响(Ba/SO₄ 比值为 1:1), 结果见图 6(a). 可以发现, 施加超声作用对反应速度略有促进, 最终 Al₁₃ 溶液浓度略有增加, 但对置换反应的影响并不十分明显. 另一方面, 在较大规模生产中使用超声波也会增加操作的难度.

以往研究中也曾提到, 超声振荡过程中如果反应体系温度升高到 30℃ 以上时会使 Al₁₃ 单体转化为 Al₁₃ 聚集体, 从而影响到 Al₁₃ 纯度. 图 6(b) 给出了采用机械搅拌、Ba/SO₄ 比值为 1:1、控制反应体系温度分别为 30℃ 和 40℃ 时在不同反应时间所得的 Al₁₃ 浓度的比较. 结果表明, 在该温度区间, 温度对反应速度和最终生成的 Al₁₃ 含量没有显著影响.

2.3.4 Ba(NO₃)₂ 起始浓度的影响

置换反应最终所得总铝浓度大小受反应体系中 Ba(NO₃)₂ 起始浓度的影响. 假定投加的 Ba(NO₃)₂ 能够完全参与反应, 则可以根据反应体系的体积和所加入的 Ba(NO₃)₂ 量计算出反应终了时的总铝浓度. 图 7 是起始 Ba(NO₃)₂ 为不同浓度时所得 Al_b 浓度随时间的变化. 可以看出, 在反应达到平衡时, 所得 Al₁₃ 的浓度与反应起始 Ba(NO₃)₂ 的浓度呈正相关, 并且, Ba(NO₃)₂ 的起始浓度越高, 达到平衡值的时间越短, 反应速度也越快. 这表明, 可以通过适当提高起始 Ba(NO₃)₂ 的浓度得到较高浓度的 Al₁₃ 溶

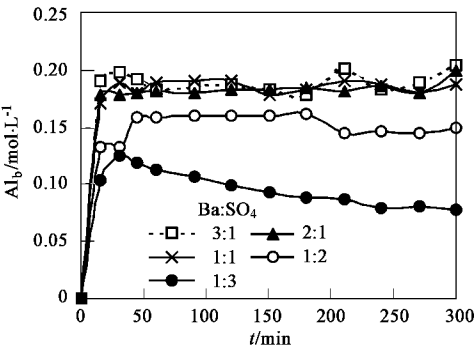


图 5 不同 Ba/SO₄ 比值对置换反应过程中 Al_b 浓度的影响

Fig.5 Changes of Al_b with metathesis reaction time under various Ba/SO₄ ratios

2.3.3 超声及反应温度的影响

以往在低浓度和以试管为反应器对 Al₁₃ 硫酸盐与 Ba(NO₃)₂ 的置换反应研究中, 经常采用超声波振荡来维持体系的均匀混合. 但在反应体系浓度升高

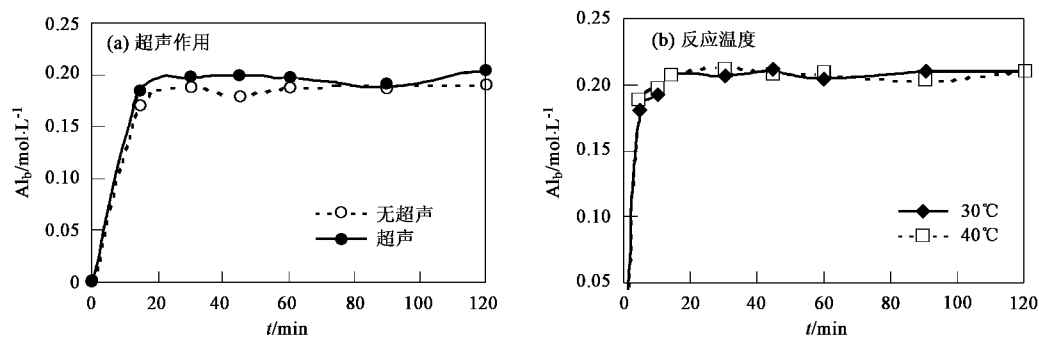


图 6 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 置换反应中超声作用和反应温度对 Al_b 含量的影响

Fig. 6 Effects of ultrasonic and temperature on Al_b concentration in $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ metathesis reaction

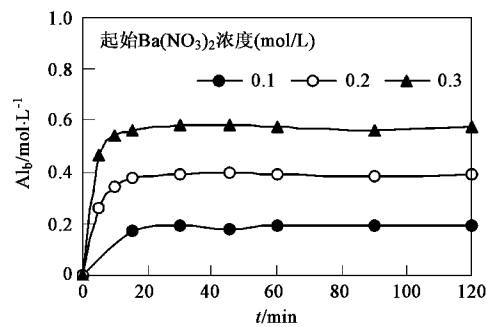


图 7 不同起始 $\text{Ba}_2(\text{NO}_3)_2$ 浓度对 Al_b 的影响

Fig. 7 Al_b changes with different initial $\text{Ba}_2(\text{NO}_3)_2$ concentrations

液,而且置换反应的效率不会降低.

3 结论

(1) 在中等浓度(0.1 ~ 1.2 mol/L)条件下制备 PACI 时,制备温度和浓度是影响 Al_{13} 含量的主要因素. 以投加 Na_2CO_3 粉末的加碱方式,温度为 50℃,浓度为 0.4 ~ 0.6 mol/L 范围内,可以制得高 Al_{13} 含量的 PACI.

(2) 以浓度为 0.5 mol/L、B 为 2.4 的 PACI 为原液,采用硫酸盐沉淀法分离 Al_{13} 时,若反应体系的起始总铝浓度大于 0.1 mol/L, Al_c 和 Al_{13} 与硫酸根反应的动力学差异减小,难以将二者分步分离. SO_4/Al 摩尔比值 0.6:1 为最佳比例. 沉淀分离反应在起初的 20 min 内所得产物主要为正四面体形,而滤后液继续反应生成的晶体则为球状物,组成成分也发生了一定变化.

(3) Ba/SO_4 摩尔比值是 Al_{13} 硫酸盐与硝酸钡反

应提纯 Al_{13} 的主要影响因素. 当 Ba/SO_4 小于 1:1 时,固体中只有部分 Al_{13} 被提纯出来,当 Ba/SO_4 摩尔比大于 1:1 时,会导致多余的 Ba^{2+} 和 NO_3^- 残留到 Al_{13} 溶液. 所以 Ba/SO_4 为 1:1 较为合适. 同时超声振荡和温度(30 ~ 40℃)对置换提纯 Al_{13} 的反应影响均不明显. 置换反应起始 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 浓度与所得的 Al_{13} 浓度有一定相关性,较高的起始 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 浓度对置换反应速度有促进作用.

参考文献:

[1] 汤鸿霄. 羟基聚合氯化铝的絮凝形态学[J]. 环境科学学报, 1998, 18(1): 1 ~ 10.

[2] 汤鸿霄, 栾兆坤. 聚合氯化铝与传统混凝剂的凝聚-絮凝行为差异[J]. 环境化学, 1997, 16(6): 497 ~ 505.

[3] Parthasarathy N, Buffle J. Study of polymeric aluminum (III) hydroxide solutions for application in waste water treatment. properties of the polymer and optimal conditions for preparation[J]. Wat. Res., 1985, 19: 25 ~ 27.

[4] 王东升, 汤鸿霄, 高琼. Al_{13} 形态分离纯化方法的初步研究[J]. 环境化学, 2000, 19(5): 389 ~ 394.

[5] Xu Y, Wang D S, Liu H, et al. Optimization of the separation and purification of Al_{13} [J]. Colloids and Surfaces A, 2003, 231: 1 ~ 9.

[6] Akitt J W, Farthing A. Aluminium- ^{27}NMR studies of the aluminum (III)[J]. Part2 ~ 5, J. C. S. Dalton Trans., 1981. 1606 ~ 1626.

[7] 赵化章, 栾兆坤, 王曙光, 等. Al_{13} 形态分离纯化与表征[J]. 高等学校化学学报, 2002, 23(5): 751 ~ 755.

[8] 王东升, 汤鸿霄, 栾兆坤. 颗粒悬浮体系中聚合铝凝聚絮凝形态表征(I): Al -Ferron 法的应用研究[J]. 环境科学, 1999, 20(5): 1 ~ 5.

[9] Tsai P P, Hsu P H. Studies of aged OH-Al solutions using kinetics of Al -ferron reactions and sulfate precipitation[J]. J. Soil. Sci. Soc., 1984, 48: 59 ~ 65.