

聚合氯化铝中 Al_2 和 Al_3 的形态分布规律

宁寻安^{1, 2} 李润生³ 温琰茂¹

(1 中山大学环境科学与工程学院, 广州, 510275; 2 广东工业大学环境科学与工程学院, 广州, 510006

3 深圳市中润水工业技术发展有限公司, 深圳, 518057)

摘 要 按三类典型工业聚合氯化铝的生产条件制得铝浓度为 $2.50\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$, 盐基度为 0%—92% 的 A, C, D 系列样品, 同时采用慢速滴碱法制得铝浓度为 $0.150\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ — $0.336\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$, 盐基度为 0%—92% 的 B 系列聚合氯化铝. Ferron 试验结果表明: 相同盐基度不同系列样品的 Al_2 值大小变化规律为: 盐基度等于 20% 时, $C > D > A > B$; 盐基度等于 30% 时, $A > D > B > C$; 盐基度大于 30% 时, $B > A > D > C$; 四个系列样品的 Al_2 均随盐基度的升高而减小, Al_3 则随盐基度的升高而增加. ²⁷Al-NMR 测试结果表明: 四个系列所有样品的 Al_2 均随盐基度的升高而减小; 相同盐基度的不同系列样品 Al_3 值大小顺序为 $B > A > C > D$. A, C, D 系列样品的 $Al_{其他}$ 均随盐基度的升高而增加, B 系列样品的 $Al_{其他}$ 则先随盐基度的升高而增加, 达到最大值后开始降低, 然后再开始上升, 最大值为 B4 样品的 44.40%. A, C, D 三个工业系列样品中的 Al_2 和 Al_3 的绝对值均不大, 在所研究的盐基度范围内 Al_2 和 Al_3 均不是其中的优势形态. B 系列样品在盐基度大于 60% 时, Al_2 和 Al_3 成为其中的优势形态.

关键词 聚合氯化铝, 形态, 盐基度.

关于铝的水解聚合形态与混凝效能的关系已有很多研究, 相当多的研究者认为, Al_2 或 Al_3 含量愈高, 混凝效果愈好, 因此, 聚合氯化铝的制备应当确保获得最大的 Al_2 或 Al_3 含量^[1-17]. 但是通过对工业系列聚合氯化铝样品的研究, 发现聚合氯化铝混凝效果与 Al_2 含量没有明显的正相关关系, 而与盐基度呈现正相关关系^[18-20].

本文模拟国内外工业聚合氯化铝 (PAC) 的生产条件和慢速滴碱法制备了四个系列 33 个 PAC 样品, 并采用 Ferron 络合比色法和核磁共振²⁷Al-NMR 法研究 PAC 的形态分布规律.

1 材料与方法

1.1 聚合氯化铝的制备

A 系列: 纯 PAC 样品, 采用分析纯氢氧化铝和盐酸加压反应, 调整盐基度制得, 稀释至 A 浓度为 $2.50\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$. A 系列代表国外主要生产工艺的工业产品.

B 系列: 慢速滴碱法样品, 将一定体积一定浓度的分析纯氯化铝溶液倒入烧杯中, 控制一定的温度, 在强烈搅拌下, 于 $1.0\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 的氯化铝溶液中用 $0.5\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 的 NaOH 溶液以 $\leq 0.1\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ 速度滴定, 直到达到预定盐基度为止, 继续搅拌反应 0.5h, 熟化 24h. 样品中 Al 浓度为 $0.150\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ — $0.336\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$. B 系列代表国内外研究者使用的实验室样品.

C 系列: 铝酸钙调整法样品 (一), 将一定体积一定浓度的分析纯氯化铝溶液倒入反应容器中, 控制一定的温度, 在强烈搅拌下, 一次性缓慢加入达到预定盐基度所需要的铝酸钙量, 同时引入 SO_4^{2-} 等多价阴离子, 搅拌反应, 过滤, 熟化 24h 后得到 PAC 样品. 样品中 Al 浓度稀释至 $2.50\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$.

D 系列: 铝酸钙调整法样品 (二), 将一定体积一定浓度的分析纯氯化铝溶液倒入反应容器中, 控制一定的温度, 在强烈搅拌下, 一次性缓慢加入达到预定盐基度所需要的铝酸钙量, 搅拌反应, 过滤, 熟化 24h. 样品中 Al 浓度稀释至 $2.50\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$. 产品中含有氯化钙杂质, C 系列和 D 系列是目前中国最主要的工业生产方法.

1.2 实验方法

Ferron 逐时络合比色法参见文献 [8].

核磁共振 ^{27}A NMR 法采用德国 Bruker 公司的 DSX-300 型核磁共振仪, 共振频率为 78.2MHz, 翻转角为 10° , 脉冲延迟时间为 0.2 s. 测试中将内标处峰的积分面积定为 100.

2 结果与结论

2.1 Ferron 逐时比色法分析结果

A, B, C, D 系列样品的结果见表 1. 分析结果表明:

(1) A, B, C, D 四个系列所有样品的 A_{13} 均随盐基度的升高而减小, A_{15} 则随盐基度的升高而增加.

(2) 相同盐基度的不同系列样品中 A_{15} 值大小变化规律为: 盐基度等于 20% 时, $C > D > A > B$; 盐基度等于 30% 时, $A > D > B > C$; 盐基度大于 30% 时, $B > A > D > C$.

(3) 所有样品 A_{15} 的变化规律则为: A 系列在盐基度范围为 0% - 30% 时, A_{15} 随盐基度的升高而升高, 在盐基度范围为 30% - 92% 时, A_{15} 随盐基度的升高而降低, 且 A_{15} 的最大值出现在盐基度为 30% 时的 27.15%. C 系列在盐基度范围为 0% - 20% 时, A_{15} 随着盐基度的升高而升高, 在盐基度范围为 20% - 85% 时, A_{15} 随着盐基度的升高而降低, 且 A_{15} 的最大值出现在盐基度为 20% 时的 23.12%. D 系列在盐基度范围为 0% - 40% 时, A_{15} 随着盐基度的升高而升高, 在盐基度范围为 40% - 92% 时, A_{15} 随着盐基度的升高而降低, 且 A_{15} 的最大值出现在盐基度为 40% 时的 28.41%. B 系列在盐基度范围 0% - 92%, A_{15} 一直随盐基度的升高而升高, 在盐基度为 92% 时, A_{15} 最大值为 74.02%.

表 1 A, B, C, D 系列 PAC 样品的 Ferron 实验结果

Table 1 The result of series A, B, C, D of PAC by Ferron titred complexation spectrophotometry

盐基度 /%	A 系列				B 系列				C 系列				D 系列			
	编号	A_{13} /%	A_{15} /%	A_{16} /%	编号	A_{13} /%	A_{15} /%	A_{16} /%	编号	A_{13} /%	A_{15} /%	A_{16} /%	编号	A_{13} /%	A_{15} /%	A_{16} /%
0	A0	100	0	0	B0	100	0	0	C0	100	0	0	D0	100	0	0
20	A1	90.87	9.13	0	B1	91.93	8.17	0	C1	74.03	23.12	2.85	D1	87.90	12.10	0
30	A2	72.85	27.15	0	B2	83.18	16.82	0	C2	67.79	14.81	17.66	D2	78.38	21.62	0
40	A3	66.85	22.16	10.99	B3	64.92	26.97	8.11	C3	58.44	14.55	26.75	D3	65.17	28.41	6.42
50	A4	48.35	19.76	31.89	B4	54.11	33.93	11.96	C4	49.87	12.73	37.40	D4	60.84	24.80	14.36
60	A5	38.02	17.60	44.38	B5	38.98	48.11	12.91	C5	38.70	9.87	51.43	D5	42.10	17.60	40.30
70	A6	23.36	14.95	61.69	B6	26.01	61.32	12.67	C6	27.79	8.83	63.38	D6	33.69	14.47	51.84
80	A7	12.16	15.65	72.19	B7	16.49	69.70	13.81	C7	20.52	7.01	72.47	D7	19.97	12.28	67.75
85	—	—	—	—	—	—	—	—	C8	17.66	6.62	75.72	—	—	—	—
90	A8	3.75	6.88	89.37	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
92	—	—	—	—	B8	2.07	74.02	23.91	—	—	—	—	D8	10.91	4.94	84.15

注: 四个系列盐基度为 0 的样品均为 $1.026 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的纯氯化铝溶液.

2.2 核磁共振 ^{27}A NMR 分析结果

根据核磁共振图谱, 化学位移 0ppm 处的共振峰代表单聚态铝; 化学位移 63ppm 处的共振峰代表聚合阳离子 A_{13} 的四面体成分, 80ppm 处的共振峰代表 $Al(OH)_4^-$ 组分, 即内标的响应峰, 其它组分则为一些低聚组分 (以 A_{16} 表示) 和聚合程度更高的羟铝络合大分子 (以 $A_{其他}$ 表示). PAC 的形态分布计算方法参见文献资料 [8]. 通过计算得到各个系列样品中 A_{13} , A_{15} 和 $A_{其他}$ 含量, 计算结果见表 2.

由表 2 可以看出: (1) A 系列样品的 A_{13} 值变化范围为 0% - 5.50%, 从盐基度为 60% 的 A5 样品开始出现 A_{13} 共振峰, 最大值为盐基度为 80% 的 A5 样品的 5.50%, 然后逐渐降低. (2) B 系列样品的 A_{13} 随着盐基度的升高而不断提高, 从盐基度为 40% 的 B3 样品开始出现 A_{13} 共振峰, 最大值为 B8 样品的 68.69%. (3) C 系列样品的 A_{13} 值均为 0, 即图谱中没有出现 A_{13} 共振峰. (4) D 系列样品中只有盐基度等于 70%, 80% 和 92% 的三个样品出现 A_{13} 共振峰, 且含量很小, 最大值为 D8 样品的 2.62%. (5) 相同盐基度的不同系列样品中 A_{13} 值大小顺序为 $B > A > C > D$. (6) A, B, C, D 四个系列所有样品的 A_{16} 均随盐基度的升高而减小, A, C, D 系列样品的 $A_{其他}$ 均随盐基度的升高而增

加, B系列样品的 $A_{其他}$ 则先随盐基度的升高而增加, 达到最大值后开始降低, 然后再开始上升, 最大值为 B4样品的 44.40% .

表 2 A, B, C, D系列样品 ^{27}A F-NMR 谱图分析计算结果
Table 2 The result of ^{27}A F-NMR spectrum of series A, B, C, D of PAC

盐基度 %	A系列形态分布				B系列形态分布				C系列形态分布			D系列形态分布				
	编号	$A_{单}$ %	A_{13} %	$A_{其他}$ %	编号	$A_{单}$ %	A_{13} %	$A_{其他}$ %	编号	$A_{单}$ %	A_{13} %	$A_{其他}$ %	编号	$A_{单}$ %	A_{13} %	$A_{其他}$ %
0	A0	100	0	0	B0	100	0	0	C0	100	0	0	D0	100	0	0
20	A1	76.25	0	23.75	B1	87.78	0	12.22	C1	71.54	0	28.46	D1	77.78	0	22.22
30	A2	60.00	0	40.00	B2	70.38	0	29.62	C2	60.72	0	39.28	D2	64.0	0	35.99
40	A3	52.76	0	47.24	B3	57.93	1.83	40.24	C3	46.10	0	53.90	D3	50.44	0	49.56
50	A4	39.71	0	60.29	B4	47.73	7.87	44.40	C4	38.85	0	61.15	D4	43.73	0	56.27
60	A5	31.33	0.07	68.60	B5	36.13	23.83	40.04	C5	28.21	0	71.79	D5	33.39	0	66.61
70	A6	20.09	0.98	78.93	B6	26.82	43.62	29.56	C6	22.62	0	77.38	D6	23.37	0.31	76.32
80	A7	12.14	5.50	82.36	B7	13.78	60.36	25.86	C7	15.70	0	84.30	D7	18.06	0.29	81.65
85	—	—	—	—	—	—	—	—	C8	14.60	0	85.40	—	—	—	—
90	A8	0	4.85	95.15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
92	—	—	—	—	B8	0	68.69	31.31	—	—	—	—	D8	4.08	2.62	93.30

2.3 A_{1} 与 A_{13} 比较结果

比较表 1和表 2可以得到: 四个系列样品中 $A_{1} \geq A_{13}$, 并且不同系列样品的变化规律也各不相同, 为了方便比较, 可以通过计算二者之间的差值来分析. 同一样品的 $(A_{1} - A_{13})$ 计算结果 (见表 3).

表 3 $(A_{1} - A_{13})$ 计算结果
Table 3 The result of $(A_{1} - A_{13})$

盐基度 %	A系列 %	B系列 %	C系列 %	D系列 %	盐基度 %	A系列 %	B系列 %	C系列 %	D系列 %
0	0	0	0	0	70	13.97	17.71	8.83	14.16
20	9.13	8.17	23.12	12.10	80	10.15	9.34	7.01	11.99
30	27.15	16.82	14.81	21.62	85	—	—	6.62	—
40	22.16	25.14	14.55	28.41	90	2.03	—	—	—
50	19.76	26.06	12.73	24.80	92	—	5.33	—	2.32
60	17.54	24.28	9.87	17.60					

综上所述, A系列工业样品中 A_{1} 和 A_{13} 的绝对数值均不大, A_{1} 最大值 27.15% 和 A_{13} 最大值仅 5.50%, 因此, A系列工业样品中 A_{1} 和 A_{13} 并不是其中的优势形态. A系列样品的 $(A_{1} - A_{13})$ 值先随盐基度的增加而增加, 在盐基度为 30% 时达到最大值 27.15%, 然后差值逐渐减小, 直到盐基度为 90% 时的 2.03% .

B系列样品中 A_{1} 和 A_{13} 的绝对数值较大, A_{1} 最大值 74.02%, A_{13} 最大值 68.69%, 盐基度大于 60% 时, A_{1} 和 A_{13} 成为优势形态. B系列样品的 $(A_{1} - A_{13})$ 值也是先随盐基度的增加而增加, 在盐基度为 50% 时达到最大值 26.06%, 然后差值逐渐减小, 直到盐基度为 92% 时的 5.33% .

C系列样品中 A_{1} 和 A_{13} 的绝对数值均不大, A_{1} 最大值 23.12%, A_{13} 值均为 0%, 因此, C系列工业样品中 A_{1} 和 A_{13} 并不是其中的优势形态. C系列样品的 $(A_{1} - A_{13})$ 值也是先随盐基度的增加而增加, 在盐基度为 20% 时达到最大值 23.12%, 然后差值逐渐减小, 直到盐基度为 85% 时的 6.62% .

D系列工业样品中 A_{13} 最大值仅 2.62%, A_{1} 数值也不大, A_{1} 最大仅 28.41%, 因此, D系列工业样品中 A_{1} 和 A_{13} 并不是其中的优势形态. D系列样品的 $(A_{1} - A_{13})$ 值也是先随盐基度的增加而增加, 在盐基度为 40% 时达到最大值 28.41%, 然后差值逐渐减小, 直到盐基度为 92% 时的 2.32% .

许多研究者认为缓慢“中和”有利于 A_{13} 的形成, 而快速“中和”则更趋向于 A_{1} 形成, 水解过程的加热也有利于 A_{13} 的形成, 并认为 A_{1} 或 A_{13} 是 PAC中发挥混凝作用的优势形态. 我们认为该观

点只适合于慢速滴碱法制得的样品, 不适用于工业样品, 工业样品中的优势形态应当是 A_{12} 或 $A_{其他}$, 而不是中间形态 A_{12} 或 A_{13} 。如本研究 A、B、C、D 系列样品的形态分布所揭示的那样。慢速滴碱法是使用结晶氯化铝 ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$) 溶液与氢氧化钠溶液缓慢滴定得到的, 由于溶液配制以及滴定过程的稀释作用, 最终得到的 PAC 样品中 A_{12} 浓度一般比工业产品要低很多, 即采用慢速滴碱法不可能制得浓度很高的样品, 加上其反应温度较低 (常温)、滴定时间也较长, 反应条件比较温和, 可以允许铝盐发生充分的水解, 因此水解产物的中间形态 A_{12} 或 A_{13} 为优势形态。本研究的 A 系列样品采用纯氢氧化铝和盐酸加压反应, 调整盐基度制得, C 和 D 工业系列样品均为铝酸钙调整法生产, 铝的水解聚合是在高铝浓度 ($> 2.50 mol \cdot l^{-1}$)、高温 ($> 100^\circ C$)、短时间 ($< 3h$) 条件下进行。温度愈高, 浓度愈高, 愈有利于高聚合度的 A_{12} 或 $A_{其他}$ 形态的生成。

3 结论

(1) A、B、C、D 四个系列样品的 A_{12} 均随盐基度的升高而减小, A_{12} 则随盐基度的升高而增加。相同盐基度的不同系列样品中 A_{12} 值大小变化规律为: 盐基度等于 20% 时, $C > D > A > B$; 盐基度等于 30% 时, $A > D > B > C$; 盐基度大于 30% 时, $B > A > D > C$ 。

(2) A、B、C、D 四个系列样品的 A_{13} 均随盐基度的升高而减小。相同盐基度的不同系列样品中 A_{13} 值大小顺序为 $B > A > C > D$ 。A、C、D 系列样品的 $A_{其他}$ 均随盐基度的升高而增加, B 系列样品的 $A_{其他}$ 则先随盐基度的升高而增加, 达到最大值后开始降低, 然后再开始上升, 最大值为 B4 样品的 44.40%。

(3) A、C、D 三个工业系列样品中 A_{12} 和 A_{13} 的绝对数值均不大, 在所研究的盐基度范围内 A_{12} 和 A_{13} 均不是其中的优势形态。B 系列样品在盐基度大于 60% 时, A_{12} 和 A_{13} 成为其中的优势形态。

参 考 文 献

- [1] Paul M Bertsch. Conditions for Al_3 Polymer Formation in Partially Neutralized Aluminum Solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1987, **51** (3): 825—828
- [2] David R Parker, Paul M Bertsch. Identification and Quantification of the “ Al_3 ” Trilecaneric Polycation Using Ferron. *Environ. Sci. Technol.*, 1992, **26** (5): 908—914
- [3] Lionel Alouche, Corine Gardin, Thierry Loiseau et al., Al_3 : A Giant Aluminum Polycation. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39** (3): 511—514
- [4] Carole C Perry, Kirill L Shafran. The Systematic of Aluminum Speciation in Medium Concentrated Aqueous Solutions. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2001, **87**: 115—124
- [5] Bi Shuping, Wang Chenyi, Cao Qing et al., Studies on the Mechanism of Hydrolysis and Polymerization of Aluminum Salts in Aqueous Solution: Correlations between the “Core-Links” Model and “Cage-Like” Keggin Al_3 Model. *Coordination Chemistry Reviews*, 2004, **248**: 441—455
- [6] Vogel R, JM J, Klopogge JT, Geus JW, Homogeneous Forced Hydrolysis of Aluminum through the Thermal Decomposition of Urea. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, **285**: 86—93
- [7] 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. *环境化学*, 1997, **16** (6): 497—504
- [8] 汤鸿霄, 无机高分子絮凝理论与絮凝剂. 北京: 中国建筑工业出版社, 2006, 1—149
- [9] 冯利, 汤鸿霄, 铝盐最佳凝聚形态及最佳 pH 范围. *环境化学*, 1998, **17** (2): 163—169
- [10] 栾兆坤, 汤鸿霄, 聚合铝的凝聚絮凝特征及作用机理. *环境科学学报*, 1992, **12** (2): 129—137
- [11] 高宝玉, 岳钦艳, 王炳建等, 高 Al_3 纳米聚合氯化铝的结构表征及混凝效果. *中国环境科学*, 2003, **23** (6): 657—660
- [12] 高宝玉, 张子健, 马建伟等, 固相共混法制备聚合氯化铝混凝剂 [J]. *环境化学*, 2005, **24** (5): 569—572
- [13] 石宝友, 汤鸿霄, 聚合氯化铝与有机高分子复合絮凝剂的形态分布研究—AFM 和 ^{27}Al NMR 相结合. *环境科学学报*, 2000, **20** (4): 391—396
- [14] 路光杰, 曲久辉, 汤鸿霄, 电渗析法合成高效聚合氯化铝的研究. *中国环境科学*, 2000, **20** (3): 250—253
- [15] 赵华章, 彭凤仙, 栾兆坤等, 微量加碱法合成聚合氯化铝的改进及 Al_3 形成机理. *环境化学*, 2004, **23** (2): 202—207
- [16] 赵华章, 蔡因平, 栾兆坤, 高浓度聚合氯化铝的合成及其形态分布与转化规律. *环境科学*, 2004, **25** (5): 80—83
- [17] HUANG Li, TANG Hongxia, WANG Dongsheng et al., $Al(III)$ Speciation Distribution and Transformation in High Concentration PACl Solution. *Journal of Environmental Sciences*, 2006, **18** (5): 872—879

- [18] 李润生, 李凯, 聚氯化铝水解形态与混凝效果研究. 中国给水排水, 2002, 18 (10): 45—48
 [19] 李凯, 李润生, 宁寻安, 不同聚氯化铝系列的水解聚合形态研究. 中国给水排水, 2003, 19 (10) : 55—57
 [20] 宁寻安, 李润生, 温琰茂, 工业聚合氯化铝的形态分布及混凝效果. 环境化学, 2006, 25 (6) : 739—742

THE STUDY OF A_1 & A_3 SPECIES DISTRIBUTION OF POLYALUMINUM CHLORIDE

NING Xun-an^{1, 2} LI Run-sheng³ WEN Yan-mao¹

(1 School of Environmental Science & Engineering Sun Yat University, Guangzhou 510275 China

2 School of Environmental Science & Engineering Guangdong University of Technology, Guangzhou, 510006 China

3 Shenzhen Zhongnan Water Industry Technology Development Co., Ltd, Shenzhen, 518057 China)

ABSTRACT

Three series of polyaluminum chloride (A, C, D three series and 24 specimen in total) with aluminum concentration $2.50 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ have been prepared under simulated industrial production conditions and a series 8 specimen with Al concentration $0.150 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} - 0.336 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ has been obtained using a low-speed alkaline titrimetry (B series), and the maximum value of the basicity is 92% among all specimens. The Ferron experiment results show: (1) for different specimen series at the same basicity the changing regulation of A_1 value is: when basicity is 0—20%, $C > D > A > B$; when basicity is 20%—30%, $A > D > B > C$; when basicity is over 30%, $B > A > D > C$, (2) for all specimens of four series A_1 decreases with rising of basicity, A_3 increases with rising of basicity. The experiment results of ^{27}Al NMR spectroscopy show: (1) for specimens of different series at the same basicity the A_3 value order is $B > A > D > C$, (2) for all specimens of four series the $A_{1(\text{mono})}$ value decreases with rising of basicity. For specimens of A, C and D series $A_{1(\text{others})}$ increases with rising of basicity. For specimens of series B, $A_{1(\text{others})}$ increases with rising of basicity at first, after reaching the maximum it begins to decrease, and then increases again, and its maximum value is 44.40% of specimen B4. The A_1 & A_3 in the A, C, D specimens is not the main species, but when the basicity is over 60%, the A_1 & A_3 in the B series is the major species.

Keywords polyaluminum chloride species distribution basicity