

聚合氯化铝的盐基度与水解形态

赵 艳 张冰如 李 霞 李风亭*

(同济大学环境科学与工程学院 上海 200092)

关键词 聚合氯化铝, 盐基度, Al_{13} , ^{27}Al NMR, 混凝

中图分类号: O635.2; X703.5

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2004)02-0212-03

聚合氯化铝(PAC)是国际上近年来发展较快的高效水处理剂之一。与传统药剂相比,具有用量少、成本低、净化水质优、使用方便等一系列特点,目前正迅速取代传统水处理药剂。随着聚合氯化铝的广泛应用,其形态结构成为人们日益关注的焦点。已有研究表明,絮凝剂的凝聚效率很大程度上取决于混凝过程中絮凝剂的水解形态分布特征。

关于多核聚体羟基铝聚合物的结构,有 2 种不同的模型:一种是“core links”或“gibbsite fragment”模型,另一种是 Al_{13} 聚阳离子模型^[1,2]。Johansson 及其合作者证明了一种 Keggin 结构的聚阳离子 $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ 的存在^[3]。 Al_{13} 聚阳离子模型近年来得到了更多的承认。目前一般认为,聚十三铝含量可以在一定程度上反映混凝剂的有效性。70 年代后期, Akitt 等^[4]提出用 ^{27}Al NMR 鉴定水解铝溶液中的水解聚合形态,这种方法可以定量鉴定出具有八面体结构的单体铝、二聚体铝和以 AlO_4 四面体为核心、外围结构由 12 个 $\text{Al}(\text{OH})_2$ 八面体组成的、具有 Keggin 分子结构的聚合物,即 $\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}^{7+}$ 。最近 Allouche 等^[5]在 ^{27}Al NMR 的研究中,对 $\epsilon\text{-Al}_{13}$ 溶液进行热处理,得到一种新的聚阳离子 $[\text{Al}_{30}\text{O}_8(\text{OH})_{56}(\text{HO})_{24}]^{18+}$ (Al_{30}),这是迄今为止研究发现的最大的聚阳离子,它含有 2 个 $\sigma\text{-Al}_{13}$ 的 Keggin 单元,由 4 个 $[\text{AlO}_6]$ 八面体单元的环连接。以往的研究多数是通过向氯化铝溶液中加入 NaOH 或 Na_2CO_3 来制备 PAC 样品,本实验所研究的 PAC 样品则是通过酸溶一步法,向稀盐酸中直接加入铝箔制备而成。

实验所用药品均为 AR 级。在约 15% 的稀盐酸溶液中加入高纯铝箔,在三口烧瓶中加热到 85 °C 反应。待反应溶液澄清透明后,过滤,即得到聚合氯化铝产品。通过调节盐酸和铝箔的用量比,制备出 4 种不同盐基度和铝含量的聚合氯化铝样品。根据 GB15892-1995 中的测试方法,对上述样品的铝含量和盐基度进行测定。

将实验室制备的 4 种聚合氯化铝样品全部稀释为 0.1 mol/L,用核磁共振仪进行测试。采用德国 Bruker 公司的 DSX-300 型核磁共振仪,共振频率为 78.2 MHz,翻转角为 10°,2 次采样时间间隔 1 s,以 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}\text{Cl}_3$ 为化学位移的参考定义 $\delta 0$ 。

在烧杯混凝实验中采用高岭土配制原水与黄浦江上游的原水进行实验。

在 20 °C 下,将高岭土完全溶解于水中,混合均匀,配制得到高浊度(114NTU)和低浊度(9.99NTU)的原水,对 2 种原水分别进行混凝实验。浊度测定采用美国 HACH 公司 2100P 型浊度仪。烧杯混凝实验在深圳中润公司 ZR4-6 智能全自动混凝实验搅拌机中进行。4 种 PAC 样品混凝剂的投药量均为 Al_2O_3 3 mg/L。向烧杯中加入 PAC,以 500 r/min 快速搅拌 1 min。然后以 50 r/min 慢速搅拌 10 min,同时,搅拌器自动从烧杯中缓慢地移出。沉降 20 min 后,测定烧杯中水的剩余浊度。在相同的实验条件下,对黄浦江上游的原水(20.5NTU)进行烧杯混凝实验。每种原水进行 2 次平行实验,取剩余浊度的平均值。

结果与讨论

PAC 样品 ^{27}Al NMR 测试的综合图谱见图 1。在 $\delta 0$ 和 $\delta 63$ 处,分别有 1 个共振峰,代表八面体单聚

物 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3^{+++}$ 和 Al_{13} 的 $\epsilon\text{--}[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ 四面体成分^[1,6,7]。具有 Keggin 形态结构的聚阳离子 Al_{13} 的结构中心为四面体 AlO_4 , 外围是 12 个铝八面体, 但是其八面体部分由于信号过宽在 ^{27}Al NMR 图谱中很难显示^[8]。因此, $\delta 63$ 处的共振峰代表 Al_{13} 聚合阳离子组分的十三分之一。图 1 显示 4 种 PAC 样品随着盐基度的升高, $\delta 63$ 处的峰逐渐增强, 即盐基度或碱化度 B (羟基与 3 倍铝离子的摩尔比) 增高, Al_{13} 的相对含量逐渐增大。这一趋势与已有的文献报道^[9] 相一致。根据共振峰的积分面积计算, 可得出不同盐基度 PAC 样品中 Al_{13} 的相对含量, 并且, $n(\text{Al}_{13})/n(\text{Al}_m)$ 的值与盐基度呈线性相关, 变化趋势如图 2 所示。但是, ^{27}Al NMR 测试也存在较明显的缺点。在较低的磁场强度下, 某些铝形态无法被检测。由于配位对称性较差, 铝核有较大的四级耦合常数, 信号可能过宽而不能被检测^[9]。在本实验中, 只检测到单聚体铝和 Al_{13} 结构中心四面体这 2 个共振峰, 而总铝中的某些部分, 如一些低聚物, 比 Al_{13} 更高聚合态的铝离子, Allouche 等^[5] 研究发现的 Al_{30} 等形态都未能检出。这可能与 PAC 样品的制备与处理方法和实验条件有关。

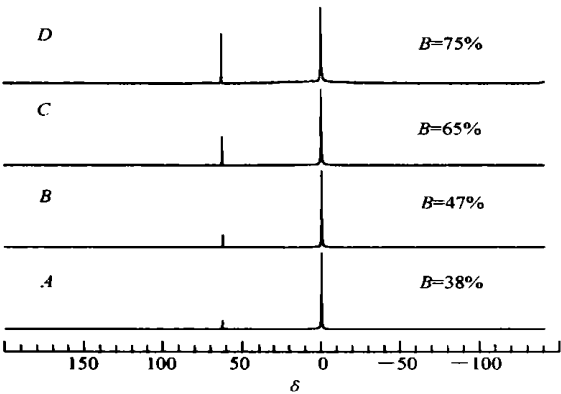


图 1 4 种 PAC 样品的 ^{27}Al NMR 图谱
Fig. 1 ^{27}Al NMR spectra of PACs
with various basicity

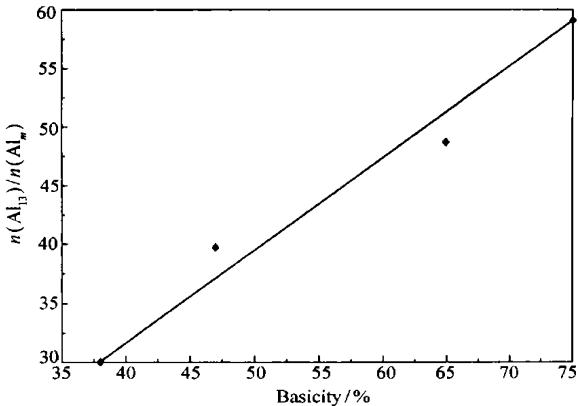


图 2 不同盐基度 PAC 样品中 $n(\text{Al}_{13})/n(\text{Al}_m)$ 的变化
Fig. 2 Molar ratio of Al_{13} to Al_m in
the PACs with various basicity

对高岭土原水进行的烧杯混凝实验的结果见图 3。盐基度一直是聚合氯化铝分子结构和产品质量的重要指标。根据烧杯实验结果可以发现, 通过混凝沉降, 在所制备 PAC 样品的盐基度范围内, 随着盐基度逐渐升高, 高浊度的高岭土原水(114NTU)和黄浦江原水的剩余浊度降低, 曲线呈现非常明显的下降趋势。而对于较低浊度的原水(9.99NTU), 处理后水的剩余浊度随着盐基度的升高有轻微的降低趋势, 但变化不明显, 曲线基本上呈水平。净化水剩余浊度的高低反映混凝效果的优劣, 因此, 对于相同浊度的高岭土原水, 在相同的混凝剂用量下(3 mg/L Al_2O_3), 随着盐基度的增大, 混凝剂的处理效果提高, 且对高浊度原水的效果更为显著。由此可见, 盐基度与混凝效果密切相关。另外, 对于工业生产而言, 若采用同一生产工艺, PAC 产品的盐基度越高, 所需原材料的消耗越少, 成本越低。因此, 提高聚合铝产品的盐基度对降低生产成本和提高产品效果都很有利。

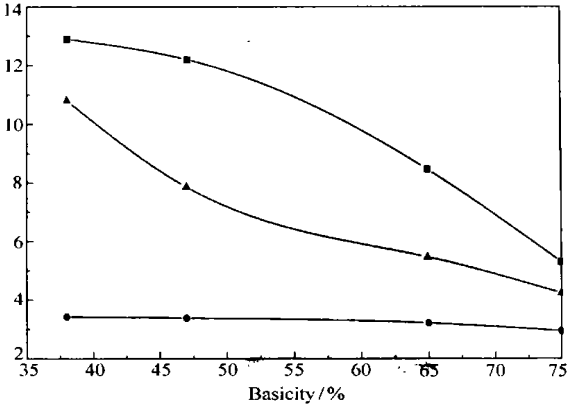


图 3 盐基度与剩余浊度的关系
Fig. 3 Relation between basicity and residual turbidity
at the dosage of 3 mg/L Al_2O_3
■ Kaolin water(114NTU); ● Kaolin water(9.99NTU);
▲ Raw water from Huangpu River(20.5NTU)

^{27}Al NMR 与烧杯混凝实验数据见表 1。

表 1 PAC 样品的分析与实验结果
Table 1 Chemical analysis of PAC samples

Samples	$\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)/\%$	Basicity/ $\%$	$n(\text{Al}_{13})/n(\text{Al}_m)$	Residual turbidity	Residual turbidity	Residual turbidity
				(high-turbidity kaolin water)/NTU	(low-turbidity kaolin water)/NTU	(raw water from Huangpu River)/NTU
1	8.59	38	0.429	12.9	3.42	10.8
2	10.36	47	0.659	12.2	3.38	7.86
3	14.13	65	0.949	8.47	3.21	5.47
4	15.27	75	1.180	5.30	2.94	4.23

参 考 文 献

1 Parker D R, Bertsch P M. *Environ Sci Tech*[J], 1992, **26**: 908
2 Parker D R, Bertsch P M. *Environ Sci Tech*[J], 1992, **26**: 914
3 Wilhelm Seichter, Hans-Jörg Mergel, Paul Brand, et al. *Eur J Inorg Chem*[J], 1998: 795
4 CHEN Yun-Zhi(陈蕴智), FANG Bi-Bo(方碧波). *Paper Paper Making*(纸和造纸)[J], 1999, **7**(4): 54
5 Lionel Allouche, Corine Gervardin, Thierry Loiseau, et al. *Angew Chem*[J], 2000, **112**(3): 521
6 Sphaard E G. Chemical Water and Wastewater Treatment VII. Proceedings of the 10th Gothenburg Symposium[C]. Gothenburg, 2002: 3
7 Tang H, Shi B. Chemical Water and Wastewater Treatment VII. Proceedings of the 10th Gothenburg Symposium[C]. Gothenburg, 2002: 17
8 Bottero J Y, Cases J M, Flessinger F, et al. *J Phys Chem*[J], 1980, **84**(22): 2 933
9 Parker W O, Jr., Millini R, et al. *Inorg Chem*[J], 1997, **36**: 571

Poly(aluminum chloride) and Its Coagulation Effect

ZHAO Yan, ZHANG Bing-Ru, LI Xia, LI Feng-Ting*

(School of Environmental Science & Engineering, Tongji University, Shanghai 200092)

Abstract Poly(aluminum chloride) (PAC) solutions of different basicity were prepared from pure aluminum foil and hydrochloric acid. Aluminum species were investigated by ^{27}Al NMR spectroscopy and the tridecameric polycation Al_{13} was detected. With the increase of PAC's basicity, the molar ratio of Al_{13} to Al_m in PAC increases. The jar tests with kaolin water and water from Huangpu River at the same PACs dosage showed that the more basicity and content of Al_{13} , the more effective the coagulation effect on water with middle-high turbidity, while only less effect of the basicity was observed on water with low turbidity.

Keywords poly aluminum chloride, basicity, Al_{13} , ^{27}Al NMR, coagulation