维普资讯 http://www.cqvip.com

第9期
2004年9月
无 机 化 学 学 报
CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY
Vol.20, No.9
Sep., 2004

研究简报

钙对铝水解聚合反应及聚合铝物化特性的影响

赵华章*,[1] 栾兆坤[2] 蒋展鹏[1]
([1]清华大学环境科学与工程系,北京 100084)
([2]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)

关键词: Al_{13}形态 含Ca聚合氯化铝 水解聚合 铝形态
分类号: O614.23+1 O614.3+1

聚合氯化铝(PAC,Polyaluminum Chloride)是当今水处理混凝技术领域中应用最为广泛的无机高分子絮凝剂，它实际上是铝离子水解-聚合-沉淀反应过程的动力学中间产物。普遍认为PAC中仅存在数种可以直接相互转化的形态,如单体(Al^{3+}、$Al(OH)_2^+$和$Al(OH)_2^+$)、二聚体($Al_2(OH)_2^{4+}$)、聚十三铝($AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}^{7+}$,简称$Al_{13}$)及更高聚物[1]。通常认为$Al_{13}$形态或$Al_b$形态是PAC中的最佳凝聚絮凝形态[1]。铝的水解聚合过程影响着PAC中铝形态的性质与含量,从而间接地决定了PAC的絮凝效能。

铝的水解聚合过程一直受到研究者的关注与重视[2-6],其中的研究包括了体系中各种离子对铝水解聚合过程及铝形态分布的影响，这主要集中在阴离子(如SO_4^{2-}、SiO_3^{2-}、PO_4^{3-}等)[7-9]方面。PAC的合成或生产过程中常采用铝酸钙为碱化剂，因此产品中通常存在一定量的钙。钙的存在势必会对铝水解聚合过程及铝形态分布产生影响，而这方面的研究目前尚未见报导。本文合成了含Ca的PAC，采用^{27}Al NMR、Ferron逐时配位比色法及ζ电位、黏度测定等方法研究了Ca对铝水解聚合反应及PAC物化特性的影响，从而有助于了解Ca对PAC絮凝性能的影响作用。

1 实验部分

1.1 实验仪器与材料

BT01-100型恒流泵,JJ-1型精密定时电动搅拌器,501型超级恒温器,HACH DR/4000U型紫外-可见分光光度计,浊度仪(2100N型, HACH Co.),ζ电位分析仪(Zetasizer 2000,Malvern Co.),核磁共振谱仪(VARIAN UNITY INOVA,500 MHz),乌氏黏度计(4 mL-0.6 mm)。

$AlCl_3 \cdot 6H_2O$,$CaCl_2$,NaOH, 盐酸,Ferron试剂(Sigma-Aldrich产品),以上试剂均为分析纯。

1.2 实验方法

1.2.1 含钙PAC的合成方法

向250 mL的三口烧瓶中加入25 mL浓度为2.5 mol·L^{-1}的$AlCl_3$溶液，然后根据预定的n_{Ca}/n_{Al}比加入定量的固体$CaCl_2$ (反应后加Ca方式是在反应结束并经过一定的陈化时间，沉淀消失后加入$CaCl_2$),再加入50 mL去离子水,然后于快速搅拌下采用恒流泵在5 h内向体系中加入125 mL浓度为1 mol·L^{-1}的NaOH溶液。NaOH溶液加完后,将所得溶液稀释至250 mL,静置陈化。在不同的陈化时间内摇匀取样测定浊度。等体系中沉淀完全消失后,测定产品的有关指标。

1.2.2 铝形态测定方法

^{27}Al NMR测试方法参照文献[10],采用直径为5 mm的样品管,样品管心插一毛细管,毛细管中注入一定浓度的$NaAl(OH)_4$溶液及同体积的D_2O,以作为铝含量的内标及锁场试剂。Al-Ferron逐时配位比色法参照文献[9]。

收稿日期:2004-02-03。收修改稿日期:2004-04-30。
国家自然科学基金重点资助项目(No. 50238020)。
*通讯联系人。E-mail:zhz@mail.tsinghua.edu.cn
第一作者:赵华章,男,30岁,博士;研究方向:环境水化学及水处理材料化学。

维普资讯 http://www.cqvip.com

1.2.3 黏度测定法

采用乌氏黏度计在 25±0.1 ℃的恒温水浴中测定，以去离子水为纯溶剂做空白。PAC 的黏度以比浓黏度(η_{sp}/C)表示，具体操作与计算参照文献[11]。

2 结果与讨论

2.1 Ca^{2+}对 Al^{3+}水解聚合反应的影响

在上述实验条件下随着 NaOH 的加入，体系中会逐渐出现沉淀。反应前未加入 $CaCl_2$ 的反应体系中，沉淀生成较早。而加入 $CaCl_2$ 的体系中沉淀生成明显推迟，且 n_{Ca}/n_{Al} 比越大，沉淀出现越晚。图 1 是不同 n_{Ca}/n_{Al} 比的 PAC 在反应结束后体系浊度随时间的变化。可以看出，Ca^{2+}对 Al^{3+}的水解聚合反应具有明显的影响。加入 $CaCl_2$ 的产品中沉淀消失明显加快。n_{Ca}/n_{Al} 比越大，沉淀消失越快。由于 $Ca(OH)_2$ 的溶度积常数 (5.5×10^{-6}) 比 $Al(OH)_3$ 的溶度积常数 (1.3×10^{-33})大很多[12]，因此 $Ca(OH)_2$ 沉淀不会先于 $Al(OH)_3$ 沉淀出现。加入的部分 OH^-与 Ca^{2+}发生反应，使与 Al^{3+}反应的 OH^-数量降低，从而延缓了铝沉淀物的出现。另外，Ca 可以 Ca^{2+}或 $Ca(OH)^+$的形式穿插于铝形态间。这一方面阻止了铝沉淀物的形成；另一方面使铝沉淀物的比表面增大，从而有助于其离解并与铝单体或低聚体反应。

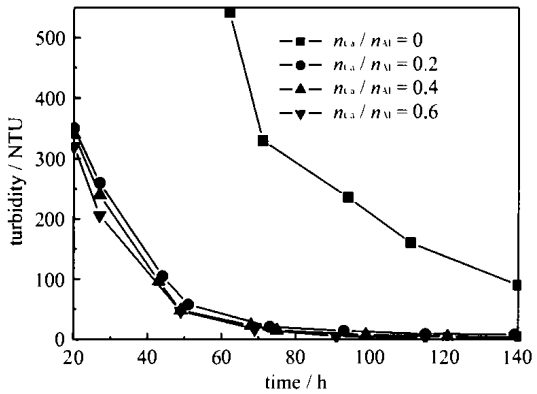

图 1 不同 n_{Ca}/n_{Al} 的 PAC 在熟化期浊度随时间的变化

Fig.1 Changes of the turbidity of PAC with aging time under different n_{Ca}/n_{Al} ratio

2.2 Ca^{2+}对铝形态的影响

分别对反应前和反应后加入 $CaCl_2$ 且具有不同 n_{Ca}/n_{Al} 比的 PAC 进行 ^{27}Al NMR 谱图鉴定，谱中各峰的位移及根据面积定量计算得到的铝单体(Al_m)、Al_{13} 和测不出的铝形态(Al_u)含量列于表 1。由表 1 可看出，加入 $CaCl_2$ 后，Al_m 和 Al_{13} 的含量均增加了，在产品熟化后加入 $CaCl_2$ 可使 Al_{13} 含量更高。$CaCl_2$ 在体系中以 Ca^{2+}和 $Ca(OH)^+$的形式游离于铝形态间，由于正电荷间的排斥作用使铝形态趋于分散而聚合倾向降低。这既可阻止 Al_{13} 形成又可阻止其进一步聚合，但后者的作用更大，从而使低分子量的 Al_m 和 Al_{13} 含量有所升高，而高分子量的 Al_u 含量降低。在产品熟化后大部分 Al_{13} 形态已经形成，此时只存在第二种作用，因此采用反应后加 Ca 方式会使 Al_{13} 含量更高。

NMR 谱图中化学位移和峰宽的改变，往往能反映化合物结构和所处环境的改变。Al_m 的化学位移和峰宽随总铝浓度(Al_T)的升高而下降，随产品的 B (碱化度)值、离子强度和黏度的升高而升高，但 Al_{13} 的化学位移和峰宽由于铝氧四面体的高度屏蔽而不受 Al_T 和 B 值的影响[13]。在本实验中样品的 Al_T、B 值和 pH 值均保持相同，只有离子强度随 n_{Ca}/n_{Al} 比的增大而增大，但 Al_m 和 Al_{13} 的化学位移均有所下降。许多金属离子可与 Al^{3+}形成异核水合共聚物(heteronuclear hydroxo complex，HNHC)[5]，或与铝的水合物发生诸如吸附、共沉淀等配位反应[14]。这些反应主要是 Al^{3+}和金属离子的水合物通过共用羟基或羟基

表 1 加 Ca 方式及 n_{Ca}/n_{Al} 比对 PAC 铝形态含量及化学位移的影响

Table 1 Effects of Ca-addition Method and n_{Ca}/n_{Al} Ratio on the Content and Chemical Shift of Aluminum Species in PAC

Ca-adding method	n_{Ca}/n_{Al}	content of aluminum species / %			chemical shift of aluminum species (δ)		
		Al_m	Al_{13}	Al_u	inner reference	Al_{13}	Al_m
before the reaction	0	7.76	52.32	39.91	80.12	62.887	0.058
	0.2	10.11	60.37	29.51	80.12	62.866	0.048
	0.4	10.42	62.26	27.32	80.12	62.845	0.037
	0.6	10.52	59.80	29.67	80.12	62.834	0.037
after the reaction	0.2	10.47	67.48	22.05	80.12	62.865	0.047
	0.4	10.24	65.37	24.39	80.12	62.844	0.037
	0.6	10.03	63.41	26.56	80.12	62.834	0.037

维普资讯 http://www.cqvip.com

间缩水进行的。铝钙异核水合共聚物的形成使 Al_m 形态中的六配位铝和 Al_{13} 形态中的四配位铝的屏蔽系数降低，从而使其化学位移减小。由表 1 还可看出，无论在反应前还是在反应后加 Ca 均使铝形态化学位移降低，表明两种加 Ca 方式下均形成了铝钙异核水合共聚物。

图 2 是 Al-Ferron 逐时配位比色法的分析结果。根据 Ferron 法的测定原理，吸光度随时间变化越快,说明样品中的铝形态越易解离成铝单体,其中的低分子量铝形态含量越高[9]。由图 2 看出,在反应后加 Ca 可使制品中的低分子量铝形态增加,这与表 1 的结果相符。但在反应前加 Ca 却使高分子量铝形态增加,且随 n_{Ca}/n_{Al} 比的增加而增加。这是因为铝钙异核水合共聚物需要解离后才能与 Ferron 试剂反应,导致反应速率较低,从而被认为是高分子量铝形态。铝钙异核水合共聚物含量越大,吸光度随时间变化越慢。因此由图 2 还可看出,在反应前加 Ca 会形成较多的铝钙异核水合共聚物，而反应后加 Ca 形成的铝钙异核水合共聚物较少。

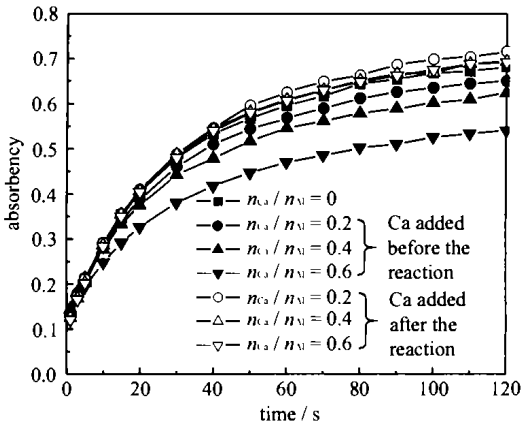

图 2　加 Ca 方式及 n_{Ca}/n_{Al} 对 PAC Al-Ferron 逐时配位反应的影响

Fig.2　Effects of Ca-addition method and n_{Ca}/n_{Al} on the Al-Ferron reaction

2.3　Ca^{2+}对 PAC 荷电特性的影响

PAC 的荷电特性反映了它在混凝过程中的电中和能力。通常情况下,ζ 电位越高,电中和能力愈强。图 3 示出了产品的 ζ 电位随加 Ca 方式和 n_{Ca}/n_{Al} 比的变化关系。可以看出,产品的 ζ 电位随着 n_{Ca}/n_{Al} 比的增大而逐步升高，反应前加 Ca 所得产品尤为明显。已往的研究表明[15],随着 B 值的增大,PAC 铝形态的分子量逐渐增大,同时所带电荷也逐步增加。当 B 值达到一定程度,铝形态却逐渐向分子量较大

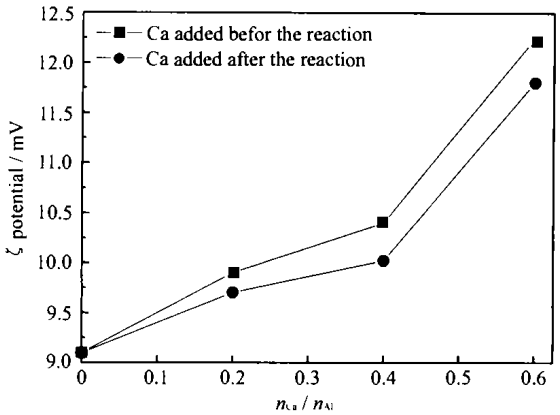

图 3　加 Ca 方式和 n_{Ca}/n_{Al} 对 PAC ζ 电位的影响

Fig.3　Effects of Ca-addition method and n_{Ca}/n_{Al} on the ζ potential of PAC

带电量较少 $Al(OH)_3$ 溶胶态转化。在这几种铝形态中,Al_{13} 形态的荷电量是最高的。既然加 Ca 后可使产品的 Al_{13} 含量提高，使带电量较少的高分子量铝形态向带电量较多的中低分子量形态转化，那么产品的 ζ 电位必然因 Ca 的加入而增加。另外,由于 Al 形态与带正电 Ca^{2+}形成了异核水合物，这种水合物的带电量要高于一般的铝形态，也会使其 ζ 电位升高。反应前加 Ca 的制品中形成了更多的铝钙异核水合共聚物，因此其 ζ 电位随 n_{Ca}/n_{Al} 比的变化更明显。

2.4　Ca^{2+}对 PAC 黏度的影响

由图 4 可见,PAC 的比浓黏度随铝浓度的减小而减小,随 n_{Ca}/n_{Al} 比的增大而增大,反应前加 Ca 所得 PAC 的黏度更高。无机高分子絮凝剂在水中的黏度越大，表明它的荷电量或溶剂化效应越大或越强[16],在混凝过程中对胶体颗粒的脱稳能力和吸附

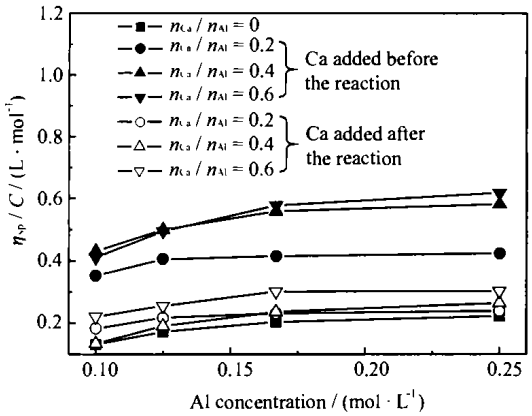

图 4　加 Ca 方式和 n_{Ca}/n_{Al} 对 PAC 比浓黏度的影响

Fig.4　Effects of Ca-addition method and n_{Ca}/n_{Al} on the viscosity of PAC

维普资讯 http://www.cqvip.com

架桥能力也愈强。由表 1 可知,Ca 的加入可使 PAC 中的高分子量铝形态减少而中低分子量铝形态增多。这一方面增加了体系中质点的浓度;另一方面由于中低分子量铝形态与水相容性好从而提高了铝形态的溶剂化效应。这两方面的结果均可提高体系的黏度。铝钙异核水合共聚物的形成也有助于提高体系黏度，其原因是:(1) 铝形态与钙配位后的 Zeta 电位有所升高从而使电黏度效应增大;(2) 铝形态与 Ca^{2+}配位后可增加其本身与水的相容性，从而提高了溶剂化效应。在聚合反应前加入 $CaCl_2$ 形成了更多的铝钙异核水合共聚物，因此所得产品的黏度更高。

3 结 论

在 Al^{3+}水解聚合反应中,Ca 的加入延缓了铝沉淀物的出现。由于钙形态与铝形态间的电荷斥力，Ca 的加入可增加产品中 Al_m 和 Al_{13} 的含量。铝形态可与 Ca^{2+}形成铝钙异核水合共聚物，使 Al_m 和 Al_{13} 形态在 NMR 谱图中的化学位移降低；含钙 PAC 的 ζ 电位和黏度均随 n_{Ca}/n_{Al} 比的增大而升高。反应前加 Ca 可形成更多的铝钙异核水合共聚物，对 PAC 的 ζ 电位和黏度影响更明显。

参 考 文 献

[1] TANG Hong-Xiao(汤鸿霄) *Huanjing Kexue Xuebao*(*Acta Scientiae Circumstantiae*), **1998,18**(1),1.

[2] Nordstrom D. K., Ball J. W. *Science*, **1986,232**(4746),54.

[3] Furrer G., Phillips B. L., Ulrich K. U., Pothig R., Casey W. H. *Science*, **2002,97**(5590),2245.

[4] Solomentseva I. M., Barany S., Gregory J. *Colloid Surface A*, **2003,230**(1~3),117.

[5] Kirillov A. M., Kopylovich M. N., Pupkevich V. R., Teluschenko E. A. Baev A. K. *Journal of Molecular Liquids*, **2003, 103**,275.

[6] LUO Ming-Biao(罗明标), WANG Chen-Yi(王趁义), LIU Shu-Juan(刘淑娟), BI Shu-Ping(毕树平) *Wuji Huaxue Xuebao* (*Chinese J. Inorg. Chem.*), **2004,20**(1),69.

[7] Wang D. S., Tang H. X., Gregory J. *Environ. Sci. Technol.*, **2002,36**,1815.

[8] ZHAO Chun-Lu(赵春禄), HAO Yong-Jun(郝永俊), LIU Zhen-Ru(刘振儒), ZHANG Ming-Ming(张明明), LIU Hui(刘辉) *Shanxi Daxue Xuebao*(*Journal of Shanxi University Nat. Sci. Ed.*), **2002,25**(1),54.

[9] GAO Bao-Yu(高宝玉), YUE Qin-Yan(岳钦艳), WANG Zhan-Sheng(王占生), TANG Hong-Xiao(汤鸿霄) *Huanjing Huaxue* (*Environmental Chemistry*), **2000,19**(1),1.

[10]Parker D. R., Bertsch P. M. *Environ. Sci. Technol.*, **1992,26** (5),914.

[11]WU Zhao-Liang(吴肇亮), LIN Wu-Zheng(蔺五正), YANG Guo-Hua(杨国华), SUN Zai-Chun(孙在春) *Experiment in Physical Chemistry*(物理化学实验), Dongying: The Press of the University of Petroleum of China, **1990**,p191.

[12]YIN Yong-Jia(印永嘉) *Manual of College Chemistry*(大学化学手册), Jinan: Shandong Science & Technology Press, **1985**,p302.

[13]Kloprogge J. T., Seykens D., Geus J. W., Jansen J. B. H. *J. Non-Crystalline Solids*, **1993,160**,144.

[14]Gu B. H., Brooks S. C., Roh Y., Jardine P. M. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, **2003,67**(15),2749.

[15]LUAN Zhao-Kun(栾兆坤), TANG Hong-Xiao(汤鸿霄) *Huanjing Kexue Xuebao*(*Acta Scientiae Circumstantiae*), **1988,8**(2),146.

[16]CHANG Qing(常 青), TANG Hong-Xiao(汤鸿霄) *Huanjing Kexue Xuebao*(*Acta Scientiae Circumstantiae*), **1985,5**(2),185.

维普资讯 http://www.cqvip.com

The Influence of Ca on Hydrolysis and Polymerization of Aluminum and Physicochemical Characteristics of Polyaluminum Chloride

ZHAO Hua-Zhang*[,1]　LUAN Zhao-Kun[2]　JIANG Zhan-Peng[1]

([1]*Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing* 100084)

([2]*State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100085)

The polyaluminum chloride containing Ca was prepared by adding Ca before and after the aluminium polymerization, respectively. The effects of Ca on the hydrolysis and polymerization of aluminum, the characteristic of aluminum species, the ζ potential and viscosity of PAC were also studied. The experimental results show that the introduction of Ca retards the formation of Al precipitates during the hydrolysis and polymerization of aluminum and increases the contents of Al_m and Al_{13} in PAC. Aluminum species can complex with Ca to form heteronuclear hydroxo complexes, which decreases the chemical shifts of Al_m and Al_{13} in NMR. The ζ potential and the viscosity of PAC increase with the rise of Ca/Al molar ratio. Comparing with adding Ca after the aluminium polymerization, there are much more Al-Ca heteronuclear hydroxo complexes formed by adding Ca before the polymerization, which leads to a more obvious influence of Ca/Al molar ratio on the ζ potential and the viscosity of PAC.

Keywords:　**Al_{13} species**　**polyaluminum chloride containing Ca**　**hydrolysis and polymerization**　**aluminum species**