

环境监测

聚合氯化铝的红外光谱研究

为了揭示不同系列 PAC 样品盐基度与结构形貌之间的联系, 模拟国内外工业及实验室条件制备了三个工业系列、一个实验室系列合计 32 个 PAC 样品. 并对这些样品进行了红外光谱研究.

1 聚合氯化铝的制备

A 系列: 为纯 PAC 系列样品. 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 Al 浓度为 $2.50 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. A 系列样品代表了国外主要生产工艺的工业产品.

B 系列: 为慢速滴碱法系列样品. 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, 强烈搅拌下, 在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 的氯化铝溶液中, 用 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 的 NaOH 溶液以 $0.1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 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 后得到 PAC 样品. 样品中 Al 浓度为 $0.150 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ — $0.336 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. B 系列样品代表了国内外研究者使用的实验室样品.

C 系列: 为铝酸钙调整法系列样品一. 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, 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: 为铝酸钙调整法系列样品二. 制备方法同 C 系列, 但是没有引入 SO_4^{2-} 等多价阴离子. C 和 D 系列是目前中国最主要生产工艺的工业产品.

2 聚合氯化铝的质量指标

A, B, C, D 四个系列样品的质量指标见表 1.

表 1 四个 PAC 系列样品的质量指标

盐基度	A 系列			B 系列			C 系列			D 系列		
	编号	pH	Al 浓度 ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)	编号	pH	Al 浓度 ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)	编号	pH	Al 浓度 ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)	编号	pH	Al 浓度 ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
0%	A0	0.18	1.026	—	—	—	—	—	—	—	—	—
20%	A1	2.78	2.50	B1	3.27	0.336	C1	1.71	2.50	D1	2.66	2.50
30%	A2	2.96	2.50	B2	3.34	0.340	C2	2.59	2.50	D2	2.83	2.50
40%	A3	3.03	2.50	B3	3.43	0.284	C3	2.93	2.50	D3	2.97	2.50
50%	A4	3.18	2.50	B4	3.53	0.242	C4	2.99	2.50	D4	3.01	2.50
60%	A5	3.29	2.50	B5	3.60	0.215	C5	3.16	2.50	D5	3.13	2.50
70%	A6	3.44	2.50	B6	3.75	0.188	C6	3.26	2.50	D6	3.26	2.50
80%	A7	3.64	2.50	B7	3.90	0.167	C7	3.35	2.50	D7	3.33	2.50
85%	—	—	—	—	—	—	C8	3.36	2.50	—	—	—
90%	A8	4.59	2.50	—	—	—	—	—	—	—	—	—
92%	—	—	—	B8	4.89	0.150	—	—	—	D8	4.01	2.50

备注: 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 (A0).

3 红外测试结果

将 PAC 样品于 50 真空干燥箱内烘干, 然后与 KBr 共同研磨压片, 在 Vector 33 傅立叶变换红外光谱仪上测定, 扫描范围 4000 — 400 cm^{-1} . 由于样品中 H_2O 的吸收峰很强, 为了尽可能减少干扰, 样品与溴化钾之比设定为 1:100.

四个系列 32 个 PAC 样品的红外光谱图见图 1.

4 结果分析

PAC 在 3417 cm^{-1} 处的吸收峰是 PAC 分子中与 Al() 离子相连的 —OH 以及 PAC 吸附水分子中的 —OH 基团伸缩

2007 年 8 月 11 日收稿.

振动产生的吸收峰,这也是 PAC中最主要的吸收峰. 1642cm^{-1} 为水分子变角振动吸收峰. 1413cm^{-1} 和 1483cm^{-1} 两个小的吸收峰为 Al—OH面内弯曲振动吸收峰. 989cm^{-1} 为 Al—O—Al弯曲振动产生的吸收峰,反映了氯化铝在转变为 PAC过程中铝原子之间通过氧桥的键合作用,其强度反映了这种键合的数量.这种键在水解时形成多核羟铝络合物的能力比较高,因而可以作为 PAC质量优劣的标志之一. 615cm^{-1} 处吸收峰为叠加在水分子吸收峰上的 Al—OH整体弯曲振动.

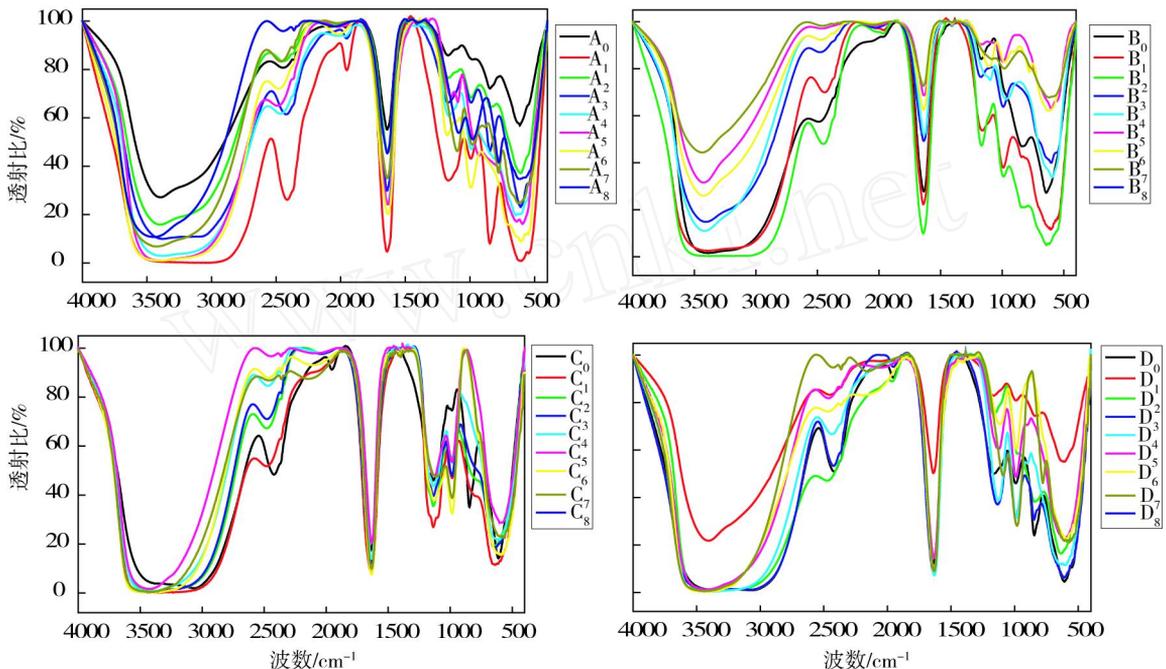


图 1 各种 PAC固体的红外光谱图

图 1图谱表明:

(1) 在 3417cm^{-1} , 1642cm^{-1} 和 615cm^{-1} 附近,所有样品均显示有较强的吸收峰.这表明所有 PAC样品内均存在 Al—OH及 H—OH基团.随盐基度的增大,同一系列 PAC样品在 3417cm^{-1} , 1642cm^{-1} 和 615cm^{-1} 附近的吸收峰面积均略有增大,表明盐基度增大增强了 Al—OH的键合力,有利于保持聚合物的稳定性.

(2) 在 989cm^{-1} 附近,除了 A₀, B₁, C₁, D₁没有出现明显吸收峰外(主要与低盐基度时聚合程度较低有关),其余样品均有明显的吸收峰.在 989cm^{-1} 附近不同系列样品吸收峰强度从大到小依次为 C>D>A>B. C, D和 A工业系列样品在该处的吸收峰强度明显比实验室 B系列样品强度大,这表明 C, D和 A样品中 Al—O—Al的键合作用(即水解时形成多核羟铝络合物的能力)比 B系列样品强.

(3) 在 $1087\text{—}1176\text{cm}^{-1}$ 处除了 B₈样品强度很小外,其余样品均有明显的吸收峰.在 $1087\text{—}1176\text{cm}^{-1}$ 处不同系列样品吸收峰强度总的变化趋势是 C和 D系列样品比 A和 B系列样品高.这说明在 $1087\text{—}1176\text{cm}^{-1}$ 处 PAC样品中有新的基团存在,结合混凝实验结果来看,该基团的存在对混凝效果是有促进作用的.

(4) 在 $2415\text{—}2491\text{cm}^{-1}$ 处出现明显吸收峰的样品为 A₀, A₁, A₃, A₄, A₅, A₆, A₇, B₁, B₂, B₃, C₁, C₂, C₃, C₄, C₅, C₇, D₁, D₂, D₃, D₄, D₅和 D₆,其余样品没有明显的吸收峰.由于 A₀在该处也有,且同一系列样品中,低盐基度样品的强度大,因此,该吸收峰反映的应当是较低水解条件下的基团.

综上所述,在 $978\text{—}1093\text{cm}^{-1}$ 处,不同系列样品的吸收峰强度从大到小依次为 C>D>A>B. C, D和工业系列样品中, Al原子之间通过氧桥键合能力明显比实验室 B系列样品强,工业系列样品中 Al的形态主要以多核高分子聚合物形式存在.

宁寻安¹ 李 凯² 李润生² 温琰茂³

(1) 广东工业大学环境科学与工程学院, 广州, 510006; 2 深圳市中润水工业技术发展有限公司, 深圳, 518057;

3 中山大学环境科学与工程学院, 广州, 510275)