聚氯化铝溶液形态的透射电镜研究

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,广东 广州 510006; 2.深圳市中润水工业技术发展有限公司,广东 深圳 518057; 3.中山大学 环境科学与工程学院,广东 广州 510275)

摘要: 制备了 3个工业系列 (A、C、D系列, Al浓度为 2.50 mol/L)、1个实验室系列 (B系列, Al浓度为 0.150～0.336 mol/L),合计 32个聚氯化铝 (PAC),并进行了透射电镜研究. 结果表明: A、C、D 3个工业系列 PAC样品颗粒均呈分散颗粒状,没有絮团状或树枝状颗粒出现,而 B系列样品在中低盐基度时颗粒呈絮团状或树枝状,高盐基度时颗粒呈分散颗粒状.

关键词: 聚氯化铝;透射电镜;盐基度;形态分布

中图分类号: X703.5 **文献标识码**: A **文章编号**: 1007-7162(2008)02-0009-04

自从 20世纪 60年代出现聚氯化铝 (PAC)工业产品以后,对其形态分布以及发挥混凝作用最佳形态的研究就一直没有中断过,几十年来研究者基本上是围绕试验室慢速滴碱法所得的样品来进行,这些样品的显著特点是总铝浓度较低 ($c(Al_T) < 1.0$ mol/L、其中大多数 $c(Al_T) < 0.1$ mol/L)、盐基度或碱化度不高 ($B < 2.5$、其中大多数 $B < 2.0$). 通过采用 Al-Ferron逐时络合比色法、^{27}Al-NMR法、扫描电镜、透射电镜、X射线散射、X射线衍射、ζ电位分析仪、烧杯混凝试验等方法对这些样品进行研究,主要结论为:在适当的盐基度或碱化度条件下, Al_b 或 Al_{13}是聚氯化铝中的主要形态,并且混凝试验也证明了这些样品中 Al_b 或 Al_{13}含量越高,混凝效果越好. 大多数研究者由此认为: Al_b 或 Al_{13}是聚氯化铝中发挥混凝效果的最佳组分,聚氯化铝工业产品的追求目标是使产品中 Al_b 或 Al_{13}含量最大化[1-6].

为探明聚氯化铝中 Al_b 或 Al_{13}的作用,模拟国内外工业 PAC的生产条件制得了 3个系列 24个 PAC样品,同时采用慢速滴碱法制得 1个实验室系列 8个 PAC样品. 所得样品的特点是盐基度范围较宽 (0～92%)、浓度较高 (工业品 Al浓度稀释至 2.50 mol/L,实验室样品 Al浓度为 0.150～0.336 mol/L). 并采用 Al-Ferron络合比色法、核磁共振 ^{27}A1-NMR法对所有样品进行系统研究. 研究结果表明: 1) A、C、D 3个工业系列样品中的 Al_b、Al_{13}的绝对数值均不大,均不是其中的优势形态. B系列样品在盐基度大于 60%时, Al_b、Al_{13}成为其中的优势形态. 2)同一系列 PAC样品加药量相同时,盐基度越高,混凝效果越好. 相同盐基度的不同系列样品加药量相同时,混凝效果由好到差依次为 C > D > A > B. 因此聚氯化铝工业生产的质量控制应尽可能提高产品的盐基度,而不是 Al_b、Al_{13}含量最大化[7-8].

透射电子显微镜 (TEM)[9-11]作为近代研究微观结构的电子光学仪器,近年来在无机高分子混凝剂的研究中得到重视, TEM可获得核磁共振、X射线衍射等分析方法无法获得的一些混凝剂结构形貌上的直观信息,可作为测试技术的有力补充. 为了揭示不同系列 PAC样品盐基度与结构形貌之间的关系,对所制得的 32个 PAC样品中的 12个样品进行了透射电镜研究.

1 材料与方法

1.1 实验材料

结晶氯化铝 (固体,分析纯)、氢氧化钠 (固体,分析纯)、盐酸 (液体,分析纯)、氢氧化铝 (固体,分析纯)、Al(铝屑,分析纯)、铝酸钙 (工业固体粉末). Al_2O_3 的质量分数为 55%, CaO的质量分数为 30%,用于调整工业品 PAC盐基度用.

1.2 样品制备

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 mol/L. 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,在强烈搅拌下,在 1.0 mol/L的氯化铝溶液

收稿日期: 2007-12-24

作者简介: 宁寻安 (1967-),男,副教授,博士,主要研究方向为水污染控制、环境规划与评价.

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

中用 0.5 mol/L的 NaOH溶液以 ≤0.1 mL/min的速度滴定,直到预定盐基度为止,继续搅拌反应 0.5 h,熟化 24 h后得到 PAC样品.样品中 Al浓度为 0.150～0.336 mol/L.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,搅拌反应,过滤、熟化 24 h后得到 PAC样品.样品中 Al浓度稀释至 2.50 mol/L.

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,样品中 Al浓度稀释至 2.50 mol/L,产品中含有氯化钙杂质.C、D系列是目前中国最主要的工业生产方法.

1.3 透射电镜观察

采用 JEM-2010透射电子显微镜 (中山大学分析测试中心),将 PAC溶液均匀涂抹到有支撑网的薄膜上,用滤纸吸去多余的液体,经数分钟晾干后放入电镜内观察,调整适当的焦距后,选取具有典型特征的视野拍照.

2 结果与分析

2.1 实验结果

1)样品分析结果

A、B、C、D 4个系列 33个样品质量指标分析结果见表 1.

表 1 4个 PAC系列样品的质量指标

盐基度 B[1)] /%	A系列			B系列			C系列			D系列		
	编号	pH	c(Al) / (mol·L^{-1})	编号	pH	c(Al) / (mol·L^{-1})	编号	pH	c(Al) / (mol·L^{-1})	编号	pH	c(Al) / (mol·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

1) 4个系列盐基度为 0的样品均为 1.026 mol/L的纯氯化铝溶液 A0

2)透射电镜测试结果

每个系列考察 3个样品的电镜结构形貌,A、B、C、D 4个系列 12个样品的透射电镜见图 1(第 11页).

2.2 结果分析

从图 1可以看出,A2、A5呈分散颗粒状,A8呈絮团状,颗粒大小变化规律为 A8 > A5 > A2,即颗粒直径随盐基度的增加而增大.

B2颗粒呈絮团状、B5颗粒呈树枝状,B8颗粒呈分散颗粒状,颗粒大小变化规律为 B2 > B5 > B8,即颗粒直径随盐基度的增加而减小.

C2、C5、C8颗粒均呈分散颗粒状,没有絮团状或树枝状颗粒出现,颗粒大小变化规律为 C8 > C5 > C2,即颗粒直径随盐基度的增加而增大.

D2、D5、D8颗粒均呈分散颗粒状,没有絮团状或树枝状颗粒出现,颗粒大小变化规律为 D8 > D5 > D2,即颗粒直径随盐基度的增加而增大.

A、C、D 3个工业系列样品中的颗粒直径随盐基度的增加而增大,B系列样品中的颗粒直径随盐基度的增加而减小.前期研究结果表明:同一系列 PAC样品加药量相同时,盐基度越高,混凝效果越好[7-8].相同盐基度的不同系列样品加药量相同时,混凝效果由好到差依次为 C > D > A > B.也就是说,Al_b、Al_{13}含量高的样品混凝效果反而较差,Al_b、Al_{13}含量较低的工业系列样品的混凝效果却比 Al_b、Al_{13}含量相对较高的实验室 B系列样品好得多.因此可以认为:A、C、D 3个工业系列样品中 PAC颗粒直径增大有利于混凝效果的提高,而实验室 B列样品中 PAC颗粒直径的增大则不利于混凝效果的提高.工业系列样品与实验室系列样品,无论是 Al_b、Al_{13}含量还

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

是混凝效果以及颗粒直径随盐基度的变化规律均有　　明显不同.

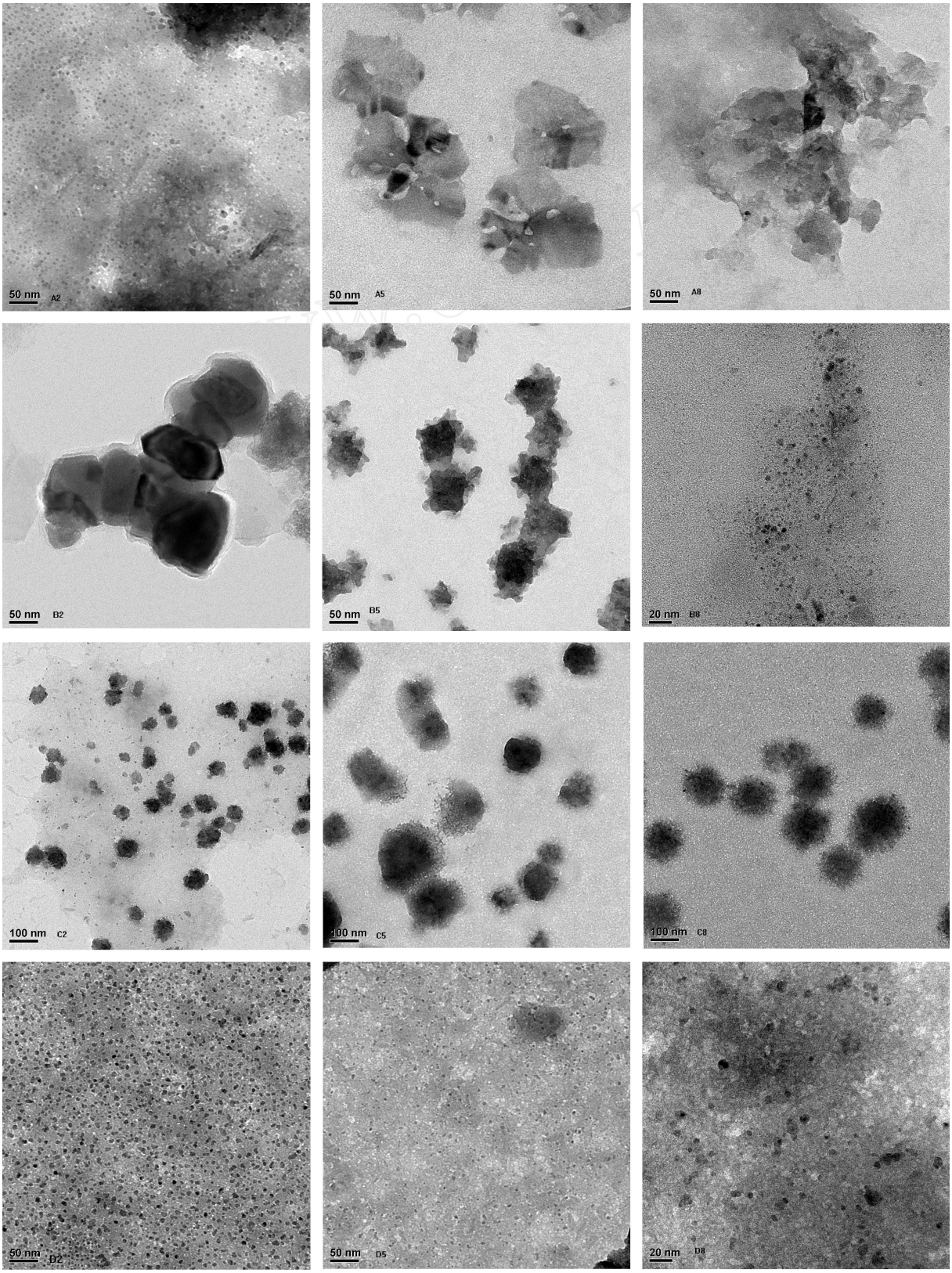

图 1　各种 PAC透射电镜图

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

3 结论

1) A、C、D 3个工业系列 PAC样品中的聚合物均呈分散颗粒状. B系列 PAC样品中的聚合物在中等盐基度附近呈絮团状或树枝状,在较低盐基度或较高盐基度时聚合物呈分散颗粒状.

2) A、C、D 3个工业系列 PAC样品的颗粒直径随盐基度的变化规律基本一致,即颗粒直径随盐基度的增加而增大. B系列 PAC样品的颗粒直径则随盐基度的增加而减小.

3)相同盐基度不同系列 PAC样品,在中低盐基度 (B <60%)时,B系列 PAC样品的聚集程度最大,D系列样品的聚集程度最小,A、C系列样品的聚集程度居中;高盐基度 (B ≥60%)时,B系列 PAC样品的聚集程度最小,D系列样品的聚集程度最大,A、C系列样品的聚集程度居中.

参考文献:

[1] Bi Shu-ping, Wang Chen-yi, 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_{13} Model [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2004 (248): 441-455.

[2] Vogels R J M J, Kloprogge J T, Geus J W. Homogeneous Forced Hydrolysis of Aluminum through the Thermal Decomposition of Urea [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005 (285): 86-93.

[3] Huang Li, Tang Hong-xiao, Wang Dong-sheng, et al Al(Ⅲ) speciation distribution and transformation in high concentration PACl solution [J]. Journal of Environmental Sciences, 2006, 18 (5): 872-879.

[4] 汤鸿霄. 无机高分子絮凝理论与絮凝剂 [M]. 北京:中国建筑工业出版社, 2006: 1-149.

[5] 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): 497-504.

[6] 高宝玉,岳钦艳. 王炳建,等. 高 Al_{13}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.

[7] 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 [J]. 环境化学, 2006, 25 (6): 739-742.

[8] 宁寻安,李润生,温琰茂. 聚合氯化铝中 Al_b和 Al_{13}的形态分布规律 [J]. 环境化学, 2007, 26 (3): 352-356.

[9] 高宝玉,岳钦艳,王占生,等. 利用透射电镜研究聚硅氯化铝的混凝机理 [J]. 中国给水排水, 2003, 19 (8): 101-102.

[10] 岳钦艳,赵华章,高宝玉. 利用透射电镜和扫描电镜观察 PDMDAAC系列絮凝剂的结构形貌 [J]. 山东大学学报:理学版, 2002, 37 (4): 334-338.

[11] 赵春禄,刘振儒,马刚平. 铝、铁共聚作用的化学特征及晶貌研究 [J]. 环境科学学报, 1997, 17 (2): 154-459.

The Study of Transmission Electromicroscope of Polyaluminum Chloride

Ning Xun-an[1], Li Kai[2], Li Run-sheng[2], Wen Yan-mao[3]

(1. Faculty of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China;

2. Shenzhen ZhongRun Water Industry Technology Development Co., Ltd., Shenzhen 518057, China;

3. Faculty of Environmental Science and Engineering, Sun Yat University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Three series of polyaluminum chloride with aluminum concentration 2.50 mol/L (A, C, D series) have been prepared under simulated industrial production conditions, and a series with Al concentration 0.150～0.336 mol/L (B Series) has been obtained when a low-speed alkaline titrimetry used. The test results of transmission electromicroscope indicate that the particles of A, C and D series specimens are in the dispersing state, and no particles appear in the flocculating mass and branching state, while the particles of B series specimens at middle and lower basicity appear in the flocculating mass and branching state, but at higher basicity they are in the dispersing state.

Key words: polyaluminum chloride; transmission electromicroscope; basicity; species distribution

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net