

高浓度高 Al_{13} 含量聚合氯化铝溶液的制备

郭宇杰 栾兆坤 范 彬*

(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)

摘要: 通过快速加碱在 82 ℃ 下合成 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 Al_b 为 60%~70% 的低浓度高 Al_b 聚合氯化铝(L-PAC), 在热侧温度为 50~95 ℃, 冷侧温度约 9~12 ℃ 的条件下进行膜蒸馏浓缩, 制备出总铝浓度在 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上, Al_b 含量大于 90%, Al_{13} 含量约为 70% 的高浓度高 Al_b 含量的聚合氯化铝溶液。对膜蒸馏浓缩过程中热侧温度、PAC 的碱化度和初始 pH 值等因素对最终聚合氯化铝溶液产品中聚铝形态分布、总铝浓度的影响进行了初步研究, 发现在热侧温度低于 70 ℃、碱化度为 2.47、初始 pH 值为 5.0 ± 0.2 的条件下, 可以得到高浓度、高 Al_b 含量的聚合氯化铝溶液, 纳米 Al_{13} 形态在较高的浓度下可以存在; 低温贮存条件下, 高浓度 PAC 中 Al_b 相当稳定。

关键词: 快速加碱合成; 膜蒸馏; 纳米 Al_{13} 形态; 高浓度 PAC

中图分类号: O614.31; X1312 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2007)01-0063-07

Preparation of High Concentration Polyaluminium Chloride Solutions with High Percentage of Al_{13}

GUO Yu-Jie LUAN Zhao-Kun FAN Bin*

(State Key Lab of Environmental Aqueous Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085)

Abstract: High purity ($Al_b/Al_T > 90\%$, Al_{13} 70%) and high concentration ($Al_T > 2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) polyaluminium chloride (PAC) solution was obtained through membrane distillation followed conventional PAC ($0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) synthesis by quick base injection. Final Al_b/Al_T and Al_T are strongly influenced by pH value and $c_{OH^-}/c_{Al^{3+}}$ ratio (B) of the initial synthesized PAC solution and its feeding temperature in MD process. pH value of L-PAC between 5.0 ± 0.2 , the percentage of Al_{13} in L-PAC above 70% and the feeding solution temperature below 70 ℃ are three key factors to obtain high Al_{13} and high Al_T PAC. The results indicate that Al_{13} can exist in high concentration PAC solution, and the percentage of Al_b maintains above 70% for a long time at low temperature.

Key words: quick-injection base synthesis; membrane distillation; Al_{13} ; high concentration PAC

1978 年, Akitt 等^[1]采用 ^{27}Al 核磁共振(^{27}Al NMR)方法检测并确认在水解聚合铝溶液中, 除了单体和二聚体形态外, 还存在一种具有独特 Keggin 结构的 $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ (简称 Al_{13}) 聚合形态。 Al_{13} 因其纳米分子尺寸(分子粒径 1~2 nm)和高电荷, 被认为是聚合氯化铝溶液(简称 PAC)中最小而且最为稳定的纳米物种^[2]。而且 Al_{13} 的结构与土壤和催化剂

载体中的铝氧体十分相似^[3], 因此 Al_{13} 的形成及其转化机理一直是地球化学、环境化学及土壤科学^[3-6]等领域的研究热点, 同时 Al_{13} 还引起水处理^[2]、化工催化^[7-9]、纳米复合材料^[10,11]等工业技术领域的广泛关注。

然而, 在以往 Al_{13} 的大量文献报道中, 总铝浓度一般都限制在 $10^{-1} \sim 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 高含量的 Al_{13}

收稿日期: 2006-06-26。收修改稿日期: 2006-10-19。

国家自然科学基金资助项目(No.20577061 和 No.40673003)。

* 通讯联系人。E-mail: rceesguo@gmail.com; Tel: 010-62849198

第一作者: 郭宇杰, 女, 32 岁, 博士研究生; 研究方向: 水质纯化及分离技术。

(>70%)只有在总铝浓度(Al_T)小于 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PAC 中能够生成并稳定存在,且随溶液总铝浓度增加而迅速消失^[2,12,13]。至今,国内外各技术领域尝试各种合成制备方法,都无法得到具有工业应用价值的高浓($2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上)、高 Al_{13} 含量(70%以上)纳米型聚合铝溶液(简称 H-PAC 溶液),因而限制了其在工业技术领域的潜在应用价值和发展的^[14]。

膜蒸馏(简称 MD)浓缩技术^[15,16]是利用膜孔两侧气相中组分的分压差作为传质驱动力,通过疏水性微孔膜将两种不同温度的溶液分离纯化的一种新型膜分离技术。膜蒸馏浓缩的基本过程是在料液侧截留得到非挥发性物质的浓缩液,同时在馏出液侧得到高纯度的可挥发性物质,理论上可达到 100% 的截留率。目前,膜蒸馏浓缩技术已得到许多工业技术领域的重视并在精细化工领域已有成功应用范例,而用于高浓度、高 Al_{13} 含量 PAC 溶液的浓缩,目前国内外尚未有报道。

本文以合成制备具有工业应用价值的高浓度、高 Al_{13} 含量的纳米型 H-PAC 溶液为目标,采用化学快速加碱与膜蒸馏浓缩相结合的技术,成功地制备了总铝浓度在 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上, Al_{13} 含量大于 70% 的纳米型 H-PAC 溶液,并对膜蒸馏浓缩过程中 Al_{13} 含量、温度、碱化度、初始 pH 值等影响因素进行了系统地研究和讨论,为高浓度纳米型 H-PAC 溶液工业化制备提供新的制备技术和科学依据。

1 实验部分

1.1 装置与材料

实验所用 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 、NaOH、盐酸、重水、高纯铝片等均为分析纯试剂(北京化学试剂公司)。膜蒸馏浓缩采用美国 Millipore 公司疏水性微孔 PVDF 平板膜,膜孔径 $0.45 \mu\text{m}$ (厂家提供),扫描电镜照片(图 1)表明膜孔隙均匀。

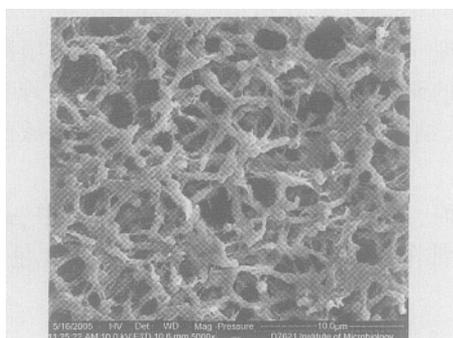


图 1 膜蒸馏用 PVDF 膜扫描电镜照片

Fig.1 SEM micrograph of PVDF membrane

1.2 L-PAC 和 H-PAC 溶液的制备

向 2 L 三口烧瓶中加入 150 mL 浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $AlCl_3$ 溶液,用 600 mL 一定浓度 NaOH 溶液作碱化剂,82 ℃ 下以 $6 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度加碱^[14],部分中和 $AlCl_3$ 水溶液,使其达到预定碱化度 $B = c_{OH^-} / c_{Al^{3+}}$,继续反应 20 min,制得总铝浓度 Al_T 约 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Al_b 含量约 70% 的 L-PAC。

膜蒸馏试验装置如图 2 所示。采用自加工的有机玻璃平板膜组件,用硅橡胶密封,组件每侧有 10 个流道,每个流道尺寸为 $100 \text{ mm} \times 7 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm}$,有效膜面积为 70 cm^2 。为防止膜两侧水头压差而导致膜的破损,采用并流方式循环流动。

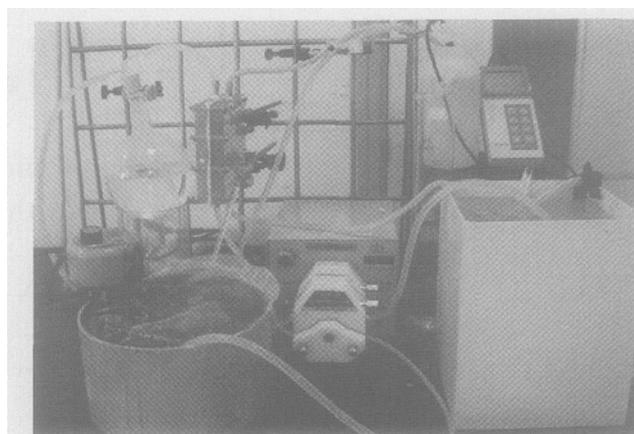


图 2 MD 浓缩聚合氯化铝试验装置

Fig.2 Experiment set up for concentrating PAC concentration by MD process

首先将多次合成的 L-PAC 溶液混合,取 2 000 mL 分批加入膜蒸馏装置的料液侧 1 L 的平底烧瓶中,经玻璃盘管通过恒温水浴加热,温度控制在试验设置的温度,馏出液经玻璃盘管通过自来水冷却,保持恒定低温。膜两侧采用双泵头蠕动泵(上海青浦西仪器厂,型号 D100C),控制双侧流速均为 $1 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$,进行连续循环,直至烧瓶和流道中总剩余 PAC 体积共约 200 mL 时,终止循环。在 MD 过程,采用电导率仪(HACH 公司,型号 CO150)不断监测馏出液侧贮瓶中电导率的变化,以确认膜疏水性的完好。馏出液贮瓶上部设置一个导流管,流入 500 mL 的量筒中,通过量筒中液体的体积和此时温度,计算出膜通量 $N(\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$ 。

1.3 形态分析与表征方法

PAC 溶液的 Al_T 采用等离子原子发射光谱测定,形态分布采用 HACH DR/4000U 型分光光度计按文献^[17]的 Al-Ferron 逐时络合比色分析法进行。

Ferron 分析时通过控制取样体积保持被测比色液的总铝浓度为 $4.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 根据水解聚合铝中不同聚合铝形态与 Ferron 试剂的解离、配位反应的动力学速率不同, 将铝形态分为 3 种类型: Al_a 为瞬间反应的单体形态 (<1 min), Al_b 为缓慢反应的聚合形态 (1~120 min), Al_c 是基本不与 Ferron 试剂发生反应的溶胶形态 (>120 min)。

²⁷Al 核磁共振法 (²⁷Al NMR) 在 JNM-ECA600 型脉冲傅立叶核磁共振仪上测试, 检测温度为 70 °C, 主磁场强度为 14.096 T, 共振频率为 156.386 MHz, 采样时间为 0.20939 s, 间隔为 0.50939 s, 扫描次数为 2048 次, 弛豫延迟时间 0.3 s。检测时采用直径为 5 mm 的样品管, 其中心插入一根毛细管, 毛细管中注入一定量的 NaAl(OH)₄ 溶液和同体积的重水作为铝含量的内标及锁场试剂, 标准曲线制作及样品测试均采用同一套样品管及毛细管内标, 且操作条件相同。

2 结果与讨论

2.1 膜蒸馏浓缩制备 H-PAC 溶液

2.1.1 膜蒸馏浓缩工艺的可行性

以 $0.22 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 L-PAC 溶液进行膜蒸馏浓缩。在膜蒸馏浓缩过程中, 料液侧温度为 55 °C, 馏出液侧温度保持在 9 °C 左右, 连续循环浓缩至剩余 PAC 总体积小于 200 mL 为止。对膜蒸馏浓缩前后的 PAC 溶液进行 Al-Ferron 逐时络合比色分析计算, 结果如表 1 所示。

表 1 膜蒸馏前后 PAC 中 Al 聚合形态分布的变化

Table 1 Effect of membrane distillation process on distribution of Al polymer forms of L-PAC and H-PAC

	Al _T / (mol · L ⁻¹)	pH	Al _a / %	Al _b / %	Al _c / %
L-PAC	0.22	5.16	1.58	73.3	25.12
H-PAC	2.1	3.85	2.48	96.9	0.57

由表 1 可见, 膜蒸馏浓缩后, PAC 溶液的 Al_T 由 $0.22 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 提高到 $2.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 则由 5.16 降至 3.85, 溶液中的 Al_b 和 Al_c 含量发生了显著变化, Al_b 由 73.3% 提高到 96.94%, 而 Al_c 则由 25.12% 降至 0.57%, Al_a 含量基本不变, 仍保持在 2% 左右。结果表明, 由于膜蒸馏浓缩过程导致 PAC 溶液 pH 降低, Al_c 形态酸解转化成 Al_b 聚合形态, 使浓缩后 PAC 溶液中 Al_b 含量显著增加。因此, 膜蒸馏浓缩技术可将化学合成制备的低浓度 L-PAC 溶液浓缩制

备成具有工业应用价值的高浓度高 Al_b 含量的 H-PAC 溶液。

图 3 是膜蒸馏浓缩过程中总铝浓度 Al_T 和膜通量 (N) 随时间的变化。

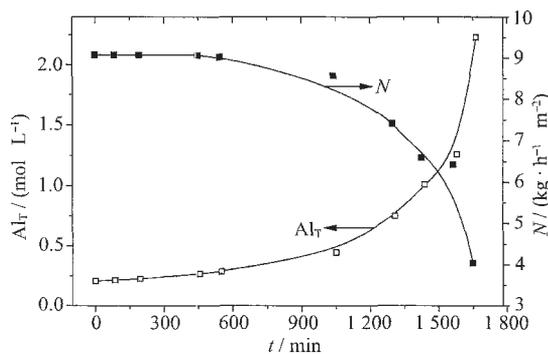


图 3 MD 过程中溶液中总铝浓度 Al_T 和膜通量 (N) 随时间变化

Fig.3 Al_T and water mass flux (N) against time in MD process

由图 3 可见, 随 PAC 浓度升高, 膜通量 N 由起始的 $9.07 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 到结束时降至 $4.03 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。这是由于溶液的饱和水蒸气压随溶质浓度和溶液粘度升高而降低; 溶液粘度和浓度的升高也同时导致溶液/膜界面浓度与温度极化现象趋于严重^[15], 极化现象的加强导致 PAC 溶液/膜界面处温度降低, 亦引起热侧膜孔饱和水蒸气压下降。水蒸气压下降使得膜两侧蒸汽压差减小, 即膜两侧驱动力减小, 膜蒸馏通量降低。但即使将 PAC 溶液浓缩到 $2.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 仍保持 $4.03 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 的有效通量, 进一步证实了采用膜蒸馏浓缩技术浓缩制备高浓度高 Al_b 含量的 H-PAC 溶液, 具有技术上的可行性和可操作性。

2.1.2 膜蒸馏浓缩后 PAC 溶液的 ²⁷Al NMR 定量检测

对 MD 浓缩后 Al_T 为 $2.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H-PAC 溶液进行了 ²⁷Al NMR 定量检测, 其中典型图谱如图 4 所示。

图谱中 10.3 处的共振峰代表 AlO₆; 62.5 处的共振峰代表对称性很高的 AlO₄ 形态^[1]; 80.0 处的共振峰代表四配位体 Al(OH)₄⁻ 组分, 即内标的响应峰^[13]。由图 4 可见, 膜蒸馏浓缩后的 H-PAC 溶液样品明显存在着 3 个共振峰, 即 62.5 处强而窄的 AlO₄ 特征峰, 10.3 处的较强而宽的 AlO₆ 共振峰, 以及内标的响应峰, 没有检测到 0.0 处铝单体 Al_m (即 Ferron 分析结果中对应的 Al_a) 的共振峰。

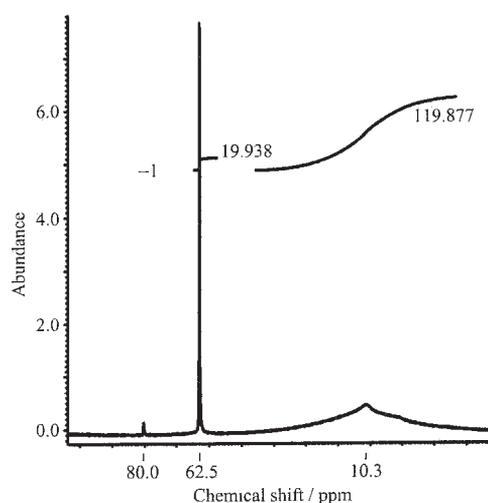


图4 2.1 mol·L⁻¹ H-PAC 溶液中 Al 的核磁共振图谱
Fig.4 ²⁷Al NMR spectra of H-PAC solution (2.1 mol·L⁻¹)
by MD process

表2是膜蒸馏浓缩前后 PAC 溶液中 Al_b 和 Al₁₃ 的 ²⁷Al NMR 检测和 Al-Ferron 分析结果。

表2 L-PAC 和 H-PAC 中 Al_b 和 Al₁₃ 含量的核磁共振及 Ferron 分析

Table 2 Al₁₃ and Al_b distribution between L-PAC and H-PAC analyzed by ²⁷Al NMR and Ferron

	Al _T / (mol·L ⁻¹)	pH	Al ₁₃ / (mol·L ⁻¹)	Al ₁₃ / %	Al _b / %	Al ₁₃ /Al _b
L-PAC	0.22	5.16	0.157	71.4	73.3	0.974
H-PAC	2.1	3.85	1.561	70.0	96.9	0.722

Al₁₃ 的化学式为 [AlO₄Al₁₂(OH)₂₄(H₂O)₁₂]⁷⁺, 处于对称环境中的四配位铝部分 AlO₄, 在 62.5 处能产生谱线较窄的共振峰, 周围 12 个铝 AlO_{1/4}(OH)_{4/2}(H₂O)^{0.5+} 处在扭曲八面体配位场中^[1], 在 10.3 处产生谱线很宽的共振峰, 不具有计量作用, 因此 PAC 中 Al₁₃ 的含量为 AlO₄ 含量的 13 倍, 由 AlO₄ 峰面积和标准曲线, 计算出 Al₁₃ 的浓度。由表 2 可见, ²⁷Al NMR 定量检测 Al₁₃ 为 70.0%, 而 Al-Ferron 逐时络合比色分析结果显示 Al_b 为 96.9%, 其中差值为溶液中通过 ²⁷Al NMR 定量检测不到的中等聚合程度的 Al 物种。

图 4 和表 2 结果显示, 通过膜蒸馏浓缩后, 溶液中 Al_b 含量高达 96.9%, 而其中 72% 的 Al_b 为 Al₁₃ 形态, 另外 28% 的 Al_b 具体形态有待进一步研究和确认。试验结果确定了 Al₁₃ 在 2.1 mol·L⁻¹ 的高浓度 PAC 中可以存在。核磁共振分析表明 H-PAC 中没有铝单体存在, 说明表 1 中 Al_a 实际属于 Al_b, Ferron

分析时 1 min 的取样时间过长。同时表 1 的 Ferron 分析结果显示该 H-PAC 中 Al_c 含量仅为 0.57%, 亦在试验误差范围内。因此结合两种分析方法的结果, 表明该 H-PAC 溶液中基本为 Al_b 聚合形态, 而 Al_a 和 Al_c 基本不存在。采用快速加碱合成和膜蒸馏浓缩工艺相结合, 在适当的试验条件下, 可以制备出 Al_T 高于 2.0 mol·L⁻¹, Al₁₃ 不低于 70%, 铝基本以 Al_b 聚合形态存在的 H-PAC 溶液。

2.2 膜蒸馏过程中影响因素的初步研究

2.2.1 温度的影响

在 MD 过程中, 随着溶液中出现混浊或结晶时, 馏出液贮瓶中电导率大幅度升高, 膜通量急剧下降至零, MD 过程无法进行下去, 不能制备出高浓度的 PAC。而在试验中发现, 结晶的出现与 PAC 中聚合形态的分布具有密切关系。Al_c 的增加会促进棒状或四面体的晶体出现, 通过对晶体能谱分析发现, 其主要元素为 Na 和 Cl。而铝聚合形态之间的转化受温度的影响很大, 因此, MD 浓缩过程中料液的温度对于能否制备出高浓度 PAC 十分关键。

保持馏出液侧温度为 9 , 改变料液侧温度, 采用相同的 B=2.47, 起始 Al_T 0.2 mol·L⁻¹ 的 L-PAC 溶液, 进行不同料液侧温度对 MD 浓缩后 H-PAC 中铝聚合形态分布和最终 Al_T 影响研究, 结果如图 5 所示。

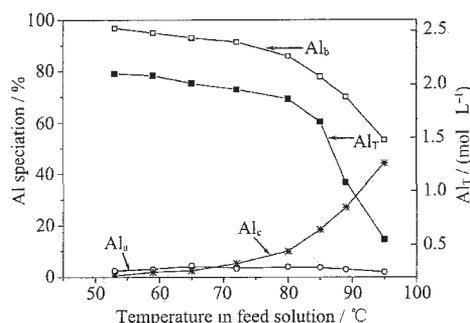


图5 膜蒸馏料液温度对 H-PAC 中总铝浓度和铝聚合形态分布的影响

Fig.5 Effect of temperature in feed solution on Al polymer forms and final Al concentration in H-PAC

图 5 显示, MD 所采用的热侧温度越高, MD 浓缩后所制备的 H-PAC 中 Al_b 含量越低, Al_c 含量则大幅度升高。在热侧温度低于 70 时, 浓缩后可得到 Al_b>80% 的 H-PAC。当热侧温度高于 95 时, MD 后 PAC 中仅有 53.3% 的 Al_b, 甚至低于 MD 前 L-PAC 中 64% 的 Al_b 含量, Al_c 含量也明显增加。结果

表明, 过高温导致 L-PAC 中 Al_b 形态向 Al_c 溶胶形态转化, 显著降低膜蒸馏浓缩后 PAC 中的 Al_b 含量, 因此, 在膜蒸馏浓缩过程中, 热侧温度不能超过 70 。

图 5 同时表明, 热侧温度越高, MD 浓缩后 H-PAC 中 Al_T 越低。当 MD 热侧温度为 53 时, 可以制备出 Al_T 为 2.1 mol·L⁻¹ 的 H-PAC; 而采用 85 的温度时, MD 后所制备的 PAC 中 Al_T 仅为 1.65 mol·L⁻¹; 在 95 的温度下 MD 浓缩时, 制备的 PAC 中 Al_T 仅为 0.55 mol·L⁻¹, 此时 PAC 已呈乳白色悬浊液, 膜通量降为零, 导致膜蒸馏过程无法继续进行。这主要是因为, 在较高液料侧温度下, PAC 中 Al_c 溶胶形态迅速增加, 并向无定型 Al(OH)₃ 凝胶形态转化^[17], 导致 PAC 中产生凝胶态悬浮颗粒。一旦料液侧产生凝胶或晶体, 就会堵塞膜孔, 膜通量急剧下降至零, 膜蒸馏浓缩过程终止, 无法制备出 H-PAC。

因此, 只有保持较低的热侧温度, 膜蒸馏浓缩才能获得高浓高 Al_b 含量的 PAC 溶液, 但膜通量 N 一般随热侧温度升高而显著增大^[18], 热侧温度过低时, 通量太小, 浓缩周期过长, 不利于工业化生产。因此, 为了既能获得高浓(>2 mol·L⁻¹)、高 Al_b 含量的 H-PAC 溶液, 同时又具有经济可行性, 膜蒸馏浓缩过程的热侧温度应控制在 55~70 间为宜。

2.2.2 碱化度 B 的影响

合成制备总铝浓度为 0.2 mol·L⁻¹, 碱化度 B 分别为 2.2、2.3、2.4、2.47 的 L-PAC, 在热侧温度 70 , 冷侧温度 11 条件下进行 MD 浓缩, 至总铝浓度为 2.0 mol·L⁻¹ 为止, 考察 B 对 MD 浓缩后 H-PAC 中铝聚合形态分布的影响, 结果见表 3。

表 3 碱化度(B)对膜蒸馏前后 PAC 中铝聚合形态分布的影响

Table 3 Effect of B on Al polymer distribution in L-PAC and H-PAC by MD process

B	Al _a / %		Al _b / %		Al _c / %	
	L-PAC	H-PAC	L-PAC	H-PAC	L-PAC	H-PAC
2.2	4.2	13.1	63.4	31.3	32.4	55.6
2.3	1.7	8.5	70.0	63	28.3	28.5
2.4	1.4	4.8	63.4	74.8	35.2	20.6
2.47	1.6	6.9	70.9	91.2	27.5	1.9

由表 3 可见, 碱化度 B 在 2.2~2.47 之间时, 在 82 的合成条件下, L-PAC 中 Al 的聚合形态分布比较接近, 但对于膜蒸馏后 H-PAC 中 Al 的形态分布影响很大。

随碱化度提高, 膜蒸馏后 H-PAC 中 Al_b 含量迅速增大, Al_c 显著减少。但在碱化度低于 2.3 时, 膜蒸馏浓缩将导致 H-PAC 溶液中的 Al_b 含量低于 L-PAC, 而 Al_c 相应升高。如 B=2.2 时, 膜蒸馏前后 PAC 溶液中 Al_b 含量分别为 63.4%和 31.3%, Al_c 含量分别为 32.4%和 55.6%; 而当碱化度 B=2.47 时, 膜蒸馏前后 PAC 溶液中 Al_b 含量分别为 70.9%和 91.2%, Al_c 含量分别为 27.5%和 1.9%。

膜蒸馏过程 100%拦截离子态物质^[19], 是一个溶质浓缩的过程。理论上讲, PAC 浓度提高 10 倍, 则溶液中 H⁺浓度也提高 10 倍, 即 pH 值下降一个单位, 由于 Al 的聚合物种的稳定性与溶液中 H⁺浓度关系极为密切, 为研究在 L-PAC 中相近 Al_b 百分含量的条件下, 为何 MD 造成 L-PAC 和 H-PAC 中组分的巨大差异, 下面进行初始 pH 值对 MD 后 PAC 中聚合形态分布影响的试验研究。

2.2.3 L-PAC 中 pH 值的影响

在温度分别为 72 和 82 , 加碱速度分别为 2 mL·min⁻¹ 和 6 mL·min⁻¹ 条件下, 合成制备 B 为 2.4 和 2.47, Al_T 为 0.2 mol·L⁻¹ 的 L-PAC, 其 pH 值分别为 4.05 和 5.18, Al_b 含量分别为 82%和 66.8%, 依次进行 MD 浓缩。结果如图 6 所示。

由图 6(a)可见, 对 pH 值为 4.05, Al_b 含量为 82% 的 L-PAC, 在 MD 浓缩过程中, 溶液中 Al_b 逐渐降低, 浓缩至总铝浓度为 2 mol·L⁻¹ 时, Al_b 含量由 82% 降低至 38%, 而 Al_a 和 Al_c 形态则分别由 5.7%和 14.6%升高至 11%和 51.1%。Gerhard and Aria 等^[19, 20] 研究发现, 在 pH 值为 2.06~3.50 的范围内, Al₁₃ 的分解速度随着 H⁺活性增强和温度的升高, 以及离子强度的增大而加快, 在 H⁺的质子化作用下, Al₁₃ 聚合形态会逐渐酸化分解成更小的聚合体或单体; 而在 pH 值为 5 的条件下, Al₁₃ 酸解的半衰期为 580 h^[12]。在 MD 浓缩过程中, PAC 浓度逐渐增大, 溶液中 H⁺也在逐步增加, 致使溶液 pH 值逐渐降低。图 6(a)的结果正是由于溶液初始 pH 值较低, 在膜蒸馏浓缩过程, 溶液 pH 值降低至 2.85, 同时加热也加剧了 Al₁₃ 聚合形态快速分解成为小聚合体和单体 Al_∞。另一方面, 体系离子强度增大、Al_a 形态的增多也促进溶液中的 Al_a 之间直接结合转化成 Al_c 凝胶形态^[19], 最终导致 Al_b 减少, Al_a 和 Al_c 增多。

由图 6(b)可见, 对于 pH=5.18 的 PAC, MD 浓缩过程中, 在 Al_T 从 0.2 mol·L⁻¹ 升高到 0.7 mol·L⁻¹ 之前时, PAC 中铝聚合形态分布基本不变, 此时 pH 值

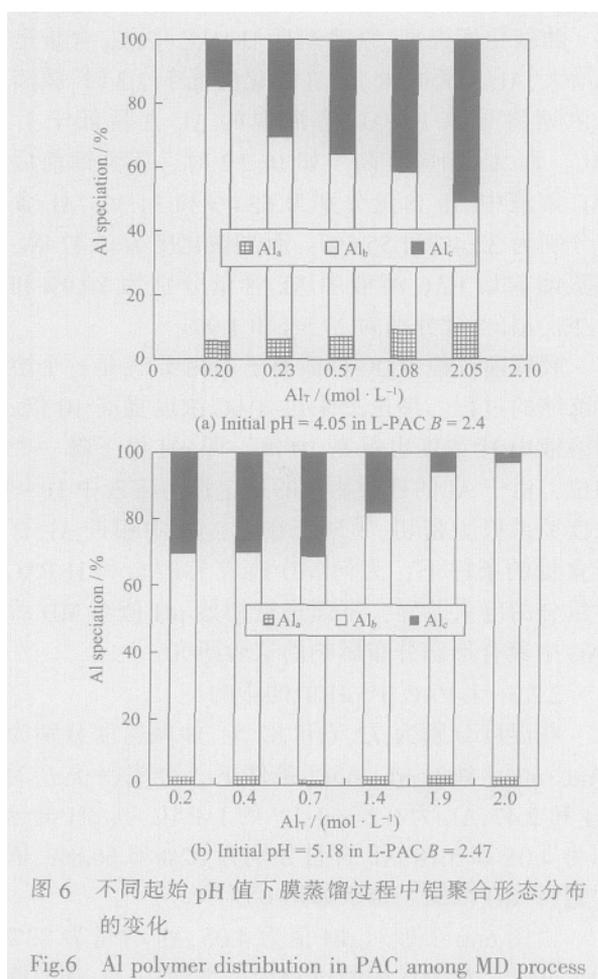


图 6 不同起始 pH 值下膜蒸馏过程中铝聚合形态分布的变化

Fig.6 Al polymer distribution in PAC among MD process

降低至 4.67; 而当 Al_T 从 $0.7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 升高至 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Al_b 从 66.9% 升高到 94.0%, 相应的 pH 值从 4.67 降至 3.88。也就是说, 在 pH 值高于 4.67 时, PAC 在浓缩过程中 Al_b 和 Al_c 的聚合形态均相对稳定, 而在 pH 值低于 4.67 之后, Al_c 开始酸解为 Al_b 形态的聚合物。同时由于浓缩体系内 Al_a 含量较低, Al_a 之间直接结合转化成 Al_c 溶胶形态的几率也较低, 因此, 在 MD 浓缩过程中, 溶液中 Al_b 含量逐渐升高, 达到 94.0%, 而 Al_c 则由 30.8% 降低至 3.2%。

大量试验表明, PAC 经过 MD 浓缩 10 倍后, pH 值约降低 1.2, 而在 PAC 中 pH 值低于 3.7 后, PAC 中 Al_b 含量开始明显降低, 因此, 为保证 MD 后 PAC 中 pH 值不低于 3.7, 合成的 L-PAC 初始 pH 值不宜低于 4.9, 在此 pH 范围内, 低温下 MD 过程中可以确保 Al_b 稳定存在。但如果 pH 值过高, Al_c 亦相当稳定, 不能被酸解为 Al_b , 通过 MD 浓缩也不能得到高 Al_b 含量的 PAC。研究表明, 只有在合成制备的 L-PAC 溶液 pH 值在 4.9~5.4 之间, 才能保证膜蒸馏后

H-PAC 中 pH 值高于 3.7, Al_{13} 不会在膜蒸馏过程中被酸化分解, 通过膜蒸馏浓缩技术制备得到高浓度高 Al_b 含量的 PAC。

2.3 膜蒸馏后 H-PAC 溶液中 Al_b 的稳定性

快速加碱合成制备 $B=2.47$ 、 $pH=4.92$, 总铝浓度为 $0.19 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 L-PAC 溶液, 在热侧温度 65°C 、冷侧温度 12°C 条件下, 通过膜蒸馏浓缩技术制备得到总铝浓度 Al_T 为 $1.96 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Al_a 、 Al_b 和 Al_c 含量分别为 3.3%、91.4% 和 5.3% 的 H-PAC 溶液, 将此 H-PAC 溶液分别在室温(约 25°C)和 4°C 条件下贮存, 并用 Ferron 方法分析 3 种聚合形态含量随时间的变化, 结果如图 7 所示。

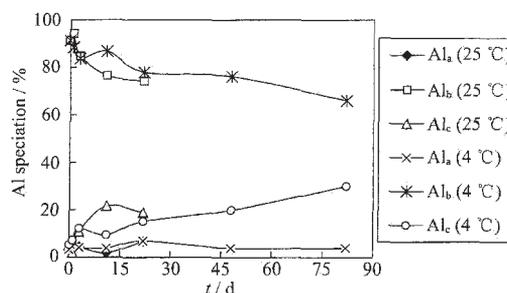


图 7 不同温度下贮存过程中铝聚合形态分布的变化

Fig.7 Effect of aging time on Al polymer forms of H-PAC aging at ambient temperature (25°C) and 4°C

由图 7 可见, 随贮存时间延长, 溶液中 Al_b 逐渐降低, 而 Al_c 则逐渐升高。在室温条件下贮存 30 d 后, 溶液表观性状开始变化, 失去流动性而形成凝胶状。而在 4°C 下存贮长达 85 d 时, 溶液表观性状没有明显变化, 而且 Al_b 含量依然保持在 70% 以上。表明 Al_b 在温度较高时易于向 Al_c 凝胶形态转化, 而在低温条件下, 高浓度 PAC 溶液中的 Al_b 可保持良好的化学稳定性。

3 结 论

(1) 本文采用化学快速加碱与低温膜蒸馏浓缩技术相结合, 制备出具有工业应用价值的 $Al_T > 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Al_b 含量高于 90%, Al_{13} 含量约为 70% 的高浓度高 Al_{13} 含量纳米型 PAC。

(2) 影响膜蒸馏浓缩制备 H-PAC 的关键因素是, 必须控制 L-PAC 初始 pH 值在 5.1 ± 0.2 , 同时碱化度控制在 2.4~2.5 之间, 最佳值为 2.47。

(3) 膜蒸馏浓缩过程中, 热侧温度越低, 浓缩后得到的 Al_b 含量越高, 但浓缩周期过长, 不利于工业化生产制备。为了既能得到高浓高 Al_{13} 含量的纳米

型聚合铝溶液,同时又能保持具有经济可行的膜通量,膜蒸馏浓缩过程的热侧温度控制在 50~70 为宜。

(4) 高浓度高 Al_{13} 含量的纳米型聚合铝溶液在低温存贮条件下具有良好的化学稳定性。该项研究为高纯纳米性聚合铝溶液的工业化生产和扩展其潜在应用范围提供了新的制备技术和科学依据。

参考文献:

- [1] Akitt J W, Farthing A. *Journal of Magnetic Resonance* (1969), 1978,32(3):345~352
- [2] Parthasarathy N, Buffle J. *Water Research*, 1985,19(1):25~36
- [3] Phillips B L, Casey W H, Karlsson M. *Nature*, 2000,404(6776): 379~382
- [4] Casey W H. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000,64(17): 2951~2964
- [5] Casey W H. *Chemical Review*, 2006,106(1):1~16
- [6] Badora A, Furrer G, Gr ünwald A, et al. *Journal of Soil Contamination*, 1998,7(5):573~588
- [7] Klopogge J T, Evans R, Hickey L, et al. *Applied Clay Science*, 2002,20:157~163
- [8] Yamazaki T, Nakamura Y, Ozawa S. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001,239:440~446
- [9] YAO Ming(姚 铭), LIU Zi-Yang(刘子阳), WANG Kai-Xiong(王凯雄), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, 2004,20(8):889~894
- [10] Bokhimi X. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005,109:22222~22227
- [11] Kim K T. *Materials Letters*, 2006,60:352~355
- [12] Furrer G, Ludwig C, Schindler P W. *Journal of Colloid and Interface*, 1992,149(1): 56~67
- [13] CHEN Zhao-Yang(陈朝阳), LUAN Zhao-Kun(栾兆坤), FAN Bin(范 彬), et al. *Fenxi Huaxue(Chinese Journal of Analytical Chemistry)*, 2006,34(1):38~42
- [14] ZHAO Hua-Zhang(赵华章), PENG Feng-Xian(彭凤仙), LUAN Zhao-Kun(栾兆坤), et al. *Huanjing Huaxue(Environmental Chemistry)*, 2004,23(2):202~207
- [15] Lawson K W, Lloyd D R. *Journal of Membrane Science*, 1997, 124:1~25
- [16] Gabelman A, Hwang S T. *Journal of Membrane Science*, 1999, 159:61~106
- [17] LUAN Zhao-Kun(栾兆坤). Thesis for the Doctorate of Research Center for Eco-Environmental Sciences, CAS(中国科学院生态环境研究中心博士论文). 1997.
- [18] Gryta M, Karakulski K. *Desalination*, 1999,121:23~29
- [19] Furrer G, Gfeller M, Wehrli B. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999,63(19/20):3069~3076
- [20] Amirbahman A, Gfeller M, Furrer G. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000,64(5):911~919