第 23 卷 第 2 期 环 境 化 学 Vol. 23, No. 2
2004 年 3 月 ENVIRONMENTAL CHEMISTRY March 2004

微量加碱法合成聚合氯化铝的改进及 Al_{13} 形成机理 *

赵华章[1] 彭凤仙[2] 栾兆坤[1]** 徐 毅[1] 陈福泰[1]
(1 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; 2 长沙环境保护学校)

摘 要 通过提高反应温度和加碱速度对微量加碱法进行了改进, 从而提高了反应速度, 缩短了反应时间, 并提高了 $AlCl_3$ 和 NaOH 的允许浓度及产品的总铝浓度. 同时对 Al_{13} 的形成机理进行了探讨. 结果表明, Al_a 形态首先与 OH^- 反应生成 Al_c 形态, 然后 Al_c 形态与 Al_a 形态反应生成了 Al_b 形态, 即 Al_{13} 形态. 第二步反应较慢, 为总反应的速率控制步骤, 且为吸热反应, Al_{13} 的生成速率随反应温度的升高而增大.

关键词 聚合氯化铝, 微量加碱法, 形态.

传统的微量加碱法可得到 Al_{13} 含量较高 (80 %以上) 的聚合氯化铝 (PAC), 且有较好的可重复性, 但该法采用较低浓度的 $AlCl_3$ 和 NaOH 溶液和极慢的加碱速度, 存在反应时间长 (20h 以上), 总铝浓度低 ($\leq$0.1mol·l^{-1}) 等缺点, 而且得出的结论也不尽相同. 一般认为只要缓慢加碱就可提高 Al_{13} 含量, 但有文献报道[1-3]在很低的铝浓度下缓慢加碱得不到 Al_{13}, 而在 90 ℃下通过快速加碱反而可得到 Al_{13} 含量为 100 %的 PAC 溶液. 另外, 由于不同 B 值的 PAC 所需碱量不同, 采取恒定加碱速率的方法合成不同指标的 PAC 也存在一些不确定影响因素, 因此, 以加碱时间为控制因素更具科学性. 以加碱速率还是以达到预定碱化度的总时间为最终控制因素, 目前还存在着争议[4]. 因此, 有必要对该方法进行改进, 提高反应速度, 缩短反应时间, 并提高其总铝浓度.

本文以 Al_b 含量为衡量指标, 通过改变 B 值、$AlCl_3$ 溶液浓度、NaOH 溶液浓度、反应温度及加碱时间, 确定了以 $AlCl_3$ 和 NaOH 合成高 Al_{13} 含量 PAC 的最佳合成条件, 对传统微量加碱法进行了改进. 同时对实验中所遇到的现象进行了分析, 对 Al_{13} 的形成机理进行了探讨.

1 实验部分

1.1 合成方法

于 500ml 的三口烧瓶中定量加入 $AlCl_3$ 溶液, 然后在一定温度下快速搅拌, 同时采用恒流泵在预定的时间内定量加入 NaOH 溶液, 使产品达到预定的碱化度, 再按需要加入适量去离子水使产品具有一定的总铝浓度. 所得溶液静熟化 24h 后测定铝形态分布.

1.2 Al_{13} 形成机理

2003 年 5 月 8 日收稿.
*国家 863 重大专项课题 (2002AA601290). 国家自然科学基金 (批准号: 50178067) 资助项目. **通讯联系人

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

以上述合成方法，于室温下采用 2.5mol·l^{-1}的 $AlCl_3$ 溶液和 1mol·l^{-1}的 NaOH 溶液合成 B = 2.0 的 PAC，加碱总时间为 5h．然后过滤溶液，将沉淀置于 500ml 去离子水中，分散均匀后将其平均分成 5 份，于不同温度下搅拌溶解．静置熟化 24h 后，分别测定滤液和不同温度下沉淀溶解液的铝形态分布．

重复上述合成，在碱加完后将产品稀释至 500ml，然后于 80 ℃下搅拌使其中沉淀溶解，静置熟化 24h 后，用 Al-Ferron 逐时络合比色法[5,6]测定铝形态的分布．

2　结果与讨论

2.1　微量加碱法的改进及最佳合成条件

研究表明[7]，PAC 中 Al_{13} 的含量随 B 值的增大而升高，在 Al_{13} 的理论水解度附近达到最高，再增加 B 值会导致 Al_{13} 的含量降低．根据 $[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$，$Al_{13}$ 的理论水解度为 2.46（32OH/13Al）[2,8]，但最佳 B 值却从 2.0 至 2.5 不等．表 1 是在其它条件不变的情况下，不同 B 值的三类形态分布．由表 1 可见，Al_b 含量最高值出现在 B = 2.4 处，与 Al_{13} 的理论水解度几乎相同．但 Al_a 和 Al_c 的变化规律与传统缓慢加碱法的研究结果有所不同．Al_a 含量在 B = 1 时已降为 36.4%，降低幅度较大，且随 B 值的增大继续降低，但降低幅度变小．Al_c 的含量在所研究的 B 值范围内变化不大．B = 2.6 时，Al_a 和 Al_c 的含量均出现增加现象．出现这些现象的原因是较快的加碱速度使 Al_c 较早较快地生成，从而使 Al_a 含量迅速下降．随着 B 值的升高，Al_c 以某种形式分解，使其生成与分解达到平衡，从而维持其含量较为恒定．B = 2.6 时所需碱量更大因而加碱更快，Al_c 的生成速率大于其分解速率，因此，其含量有所升高．此时 Al_a 含量也有所升高，这似乎与 Al_c 分解较慢有关．

表 1　B 值对铝形态分布的影响

Table 1　The effect of B value on the Al species distribution

B	铝形态分布/%			B	铝形态分布/%		
	Al_a	Al_b	Al_c		Al_a	Al_b	Al_c
1	36.4	37.8	25.8	2.2	10.6	65.4	24.0
1.5	27.9	46.0	26.1	2.4	1.83	75.4	22.8
2	12.7	60.7	26.6	2.6	15.2	50.8	34.0

注：$AlCl_3$ 浓度为 0.25mol·l^{-1}，NaOH 浓度为 0.25mol·l^{-1}，温度为 70 ℃，加碱时间为 20min，PAC 总铝浓度为 0.0694mol·l^{-1}.

由表 2 可以看出，在其它条件固定的情况下，提高 $AlCl_3$ 溶液的浓度可使 Al_b 含量升高，$AlCl_3$ 溶液浓度为 2mol·l^{-1}时 Al_b 含量达到最高，继续提高 $AlCl_3$ 溶液浓度会使反应体系浑浊而得不到稳定产品．这是因为 $AlCl_3$ 溶液浓度的升高使体系中铝形态接触机会增大，这有利于铝形态间的相互转化；同时使反应体系的黏度增大，碱加入瞬间形成的铝高聚物不易扩散，从而导致局部及至整个体系出现 $Al(OH)_3$ 沉淀．

固定其它条件改变反应温度，铝形态的分布见表 3．在室温（20 ℃）下，按照表 3 的条件只能得到 $Al(OH)_3$ 凝胶而得不到 PAC 溶液．而在较高温度下可得到澄清透明的

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

PAC 溶液，且 Al_b 含量随着温度的升高而升高，在 70—100 ℃趋于稳定. 反应体系温度的升高，一方面可促进铝的水解，使反应加快，这容易造成 $Al(OH)_3$ 凝胶出现；另一方面，可促进 OH^- 和铝高聚物的扩散，反应体系均匀从而有利于产品稳定. 而对于铝来讲，在所试验的温度范围内更有利于后一方面. 本文选取 80 ℃作为最佳的合成温度.

表 2 $AlCl_3$ 浓度对铝形态分布的影响

Table 2 The effect of $AlCl_3$ concentration on the Al species distribution

$AlCl_3$	铝形态分布/ %			$AlCl_3$	铝形态分布/ %		
(mol·l^{-1})	Al_a	Al_b	Al_c	(mol·l^{-1})	Al_a	Al_b	Al_c
0.5	24.3	61.1	14.6	2	18.8	72.9	8.3
1	21.1	58.4	20.85	2.5	已浑浊		
1.5	19.7	70.6	9.7	3.2	已浑浊		

注：NaOH 浓度为 1mol·l^{-1}，温度为 70 ℃，加碱时间为 20min，B 值为 2.4，PAC 总铝浓度为 0.2273 mol·l^{-1}.

由表 4 可以看出，NaOH 浓度为 2mol·l^{-1}时 Al_b 含量最高. 超过 2mol·l^{-1}后，Al_b 含量迅速下降，而 Al_c 含量迅速上升. 在固定其它条件的情况下，NaOH 浓度增大使加入的 OH^- 以及碱加入初期形成的铝高聚物在局部范围内浓度过高，由于扩散不利容易使体系出现铝的溶胶态 Al_c 甚至 $Al(OH)_3$ 凝胶，从而降低了 Al_b 含量.

表 3 反应温度对铝形态分布的影响

Table 3 The effect of reaction temperature on the Al species distribution

反应温度	铝形态分布/ %		
(℃)	Al_a	Al_b	Al_c
20	—	—	—
50	9.9	69	21.1
70	18.8	72.9	8.3
80	10.8	76.2	13.0
100	5.29	76.9	17.8

注：$AlCl_3$ 溶液浓度为 2mol·l^{-1}，NaOH 溶液浓度为 1mol·l^{-1}，加碱时间为 20min，B 值为 2.4，PAC 总铝浓度为 0.3448mol·l^{-1}.

表 4 NaOH 浓度对铝形态分布的影响

Table 4 The effect of NaOH concentration on the Al species distribution

NaOH	铝形态分布/ %		
(mol·l^{-1})	Al_a	Al_b	Al_c
1	5.29	76.9	17.81
2	3.94	79.5	16.56
3.2	17.8	52.8	29.4
4	9.7	51.1	39.2
6	11.4	48.2	40.4

注：$AlCl_3$ 溶液浓度为 2mol·l^{-1}，反应温度为 80 ℃，加碱时间为 20min，B 值为 2.4，PAC 总铝浓度为 0.3448mol·l^{-1}.

表 5 的结果显示，加碱总时间控制在 20min 时 Al_b 的含量最高，而较短或较长的加碱总时间有利于 Al_c 含量的提高而不利于 Al_b 含量的提高. 加碱总时间太短即加碱速率太大容易使 Al_c 及 $Al(OH)_3$ 凝胶含量升高，而在较高温度和较高的铝浓度下，太小的加碱速率使 Al_{13} 前驱物生成量较少，许多未能以独立形式出现便已进一步聚合成大分子量铝形态，从而使体系中 Al_c 含量较高而 Al_b 含量较低.

通过以上实验，确定了采用 NaOH 合成高 Al_b 含量 PAC 的最佳条件：B = 2.4，$AlCl_3$ 浓度为 2mol·l^{-1}，反应温度为 80 ℃，NaOH 浓度为 2mol·l^{-1}，加碱时间为 20min. 产品的总铝浓度为 0.59mol·l^{-1}，Al_b 含量可达 80.7 %. 通过提高反应温度，提高了反应速度，

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

缩短了加碱时间, 提高了 $AlCl_3$ 和 NaOH 的允许浓度, 从而提高了产品总铝浓度.

表 5　加碱时间对铝形态分布的影响

Table 5　The effect of alkali-feeding time on the Al species distribution

加碱时间	铝形态分布/ %			加碱时间	铝形态分布/ %		
(min)	Al_a	Al_b	Al_c	(min)	Al_a	Al_b	Al_c
15	4.87	63.5	31.63	60	1.63	53.2	45.17
20	2.94	80.7	16.36	90	1.95	51.3	46.77
40	3.1	61.7	35.2	120	3.43	45.1	51.5

注: $AlCl_3$ 溶液浓度为 2mol·l^{-1}, NaOH 溶液浓度为 2mol·l^{-1}, 反应温度为 80 ℃, B 值为 2.4, PAC 总铝浓度为 0.5882mol·l^{-1}.

2.2　Al_{13}形成机理探讨

在上述条件实验中, 在较低温度、较高铝浓度和较快的加碱速度下, 体系中会出现一种比较清亮的沉淀, 在搅拌下呈带状且在体系中分布不均匀. 它有别于在体系中分布均匀的略显蓝色的云雾状 $Al(OH)_3$ 凝胶沉淀 (往往导致产品不稳定或变坏). 可在较高温度下或较长时间内消失, 且不会对产品性质产生影响. Turner[9, 10] 曾观察到, 聚铝合成过程中最初生成的铝沉淀物再溶解的产物主要是 Al_b 形态. ^{27}Al NMR[8, 11—13] 结果表明, 加热溶解沉淀物则显露出 Al_{13}聚合形态, 因此, 认为这些最初生成的沉淀相主要是由离散的 Al_{13}聚合形态通过一种架桥而稳定聚集在一起的. 如果真是这样, 那么将这种沉淀分离出来然后在水中稀释且在较高温度下溶解, 应能得到纯度较高的 Al_{13}形态.

表 6　沉淀溶解液、滤液及未过滤直接溶解对铝形态分布的影响

Table 6　The Al species distribution of the dissolved precipitation, the filtrate, and the product

样　品	铝形态分布/ %			样　品	铝形态分布/ %		
	Al_a	Al_b	Al_c		Al_a	Al_b	Al_c
沉淀溶解液(50 ℃)	3.13	44.90	51.97	沉淀溶解液(80 ℃)	3.38	46.91	49.71
沉淀溶解液(60 ℃)	6.05	46.22	47.73	滤液	22.25	69.48	8.27
沉淀溶解液(70 ℃)	3.75	44.03	52.23	沉淀溶解液(80 ℃) + 滤液	20.53	67.42	12.05
沉淀溶解液(90 ℃)	5.13	45.30	49.57	溶解液(80 ℃,未过滤沉淀)	16.4	82.13	1.47

由表 6 可以看出, 沉淀在不同温度下溶解后, 溶解液中 Al_b 含量不到 50 %; Al_c 含量较高约 50 %; 而 Al_a 含量较低. 温度在 50 —90 ℃范围内对沉淀溶解液的铝形态分布影响不大, 这与改进微量加碱法的条件实验结果相同. 将沉淀分散于水中在室温下长期保存, 其溶解性能下降且逐渐出现 $Al(OH)_3$ 凝胶沉淀. 这说明在不同的溶解温度和时间下, 沉淀物都没有完全溶解成 Al_{13}形态, 它并不是 Al_{13}形态的聚集体, 而是介于 Al_b 和 Al_c 间具有较高分子量的铝聚合体. 分析滤液的铝形态分布, 发现 Al_a 和 Al_b 含量较高而 Al_c 含量 (8.27 %) 较低. 这说明分离沉淀物实际上已将产品中的铝形态分为两部分: 一部分为 Al_a 和 Al_b, 存在于滤液中; 另一部分为 Al_b 和 Al_c, 存在于沉淀中. 将沉淀溶

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

解液和滤液以加和的形式考虑，其总的 Al_a，Al_b 和 Al_c 含量分别为 20.53 %，67.42 %和 12.05 %. 而产品未经沉淀分离直接在 80 ℃下溶解，发现其溶解速度特别快且 Al_b 含量 (82.13 %) 大幅提高，而 Al_a 含量 (16.4 %) 和 Al_c 含量 (1.47 %) 有所下降，尤其是 Al_c. 由此可见，沉淀中较高分子量的铝形态可转化为 Al_b 形态，而有 Al_a 存在的情况下此转化程度更高. 因此，可以推断，在加碱合成 PAC 的过程中存在以下反应:

$$Al_a + OH^- \longrightarrow Al_c \quad (1)$$

$$Al_a + Al_c \longrightarrow Al_b \quad (2)$$

反应 (2) 类似氧化还原反应中的歧化反应. 这两步反应中第二步反应速率较小，是速率控制步骤; 而第一步反应较快，对总反应速率影响不大. 因此，加碱快慢只影响体系中 Al_c 的含量，而对 Al_b 含量影响较小，除非第二步反应足够快. 影响第二步反应的因素有: 原料浓度、搅拌速度以及反应温度等. $AlCl_3$ 和 NaOH 浓度影响体系的粘度，它和搅拌速度一样只是对 Al_a 和 Al_c 的扩散产生影响，而对 OH^- 的扩散影响不大 (反应 (1) 的速率太大). 反应温度不仅影响分子的扩散，更重要的是在所有分子普遍获得能量的基础上使更多的分子变为活化分子，使单位时间内的有效碰撞次数显著增大，导致反应速率以几何级数的比值增大. 实验中发现，提高温度可减少沉淀量而提高 Al_b 含量，这说明总反应为吸热反应。由于反应 (1) 属酸碱中和反应，为放热反应，所以反应 (2) 为吸热反应，改进的合成方法是通过提高反应温度促进了反应 (2) 的进行，从而缩短了 Al_b 的形成时间。而缓慢加碱法则是在室温下采取尽量低的加碱速度，使反应 (1) 的反应速率等于反应 (2) 的反应速率。二者的反应原理和结果是相同的. 既然 Al_{13}和 Al_b 具有相关性，因此，可以说反应 (1) 和 (2) 的最终结果生成了 Al_{13}.

3 结论

通过提高反应温度和加碱速度对微量加碱法进行改进，从而提高了反应速度，缩短了反应时间，并提高了 $AlCl_3$ 和 NaOH 的允许浓度以及产品的总铝浓度. 改进后方法的最佳合成条件为: $B = 2.4$，$AlCl_3$ 浓度为2 mol·l^{-1}，反应温度为 80 ℃, NaOH 浓度为 2 mol·l^{-1}，加碱时间为 20min. 产品的总铝浓度为 0.59mol·l^{-1}，Al_b 含量可达 80.7 %.

加碱合成聚铝的反应机理是: 碱加入的瞬间铝单体迅速与 OH^- 反应生成较高分子量的 Al_c 形态，后者可因温度和加碱速度不同以溶解态或沉淀形式存在; 随后 Al_c 形态与低聚体 Al_a 形态反应生成中高分子量的 Al_b 形态，即 Al_{13}形态. 第二步反应较慢，为总反应的速率控制步骤; 且为吸热反应，Al_{13}的生成速率随反应温度的升高而增大.

参 考 文 献

[1] Akitt J W, Elders J M, Multinuclear Magnetic Resonance Studies of the Hydrolysis of Aluminium(Ⅲ). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1988, **6**: 1347—1355

[2] Kloprogge J T, Seykens D, Jansen J B H ct al., A ^{27}Al Nuclear Magnetic Resonance Study on the Optimalization of the Development of the Al_{13} Polymer. *Journal of Norr-Crystalline Solids*, 1992, **142**: 94—102

[3] Bertsch P M, Conditions for Al_{13} Polymer Formation in Partially Neutralized Aluminum Solutioins. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1987, **51**: 825—828

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

[4] 冯利, 汤鸿霄, Al_{13} 形态的研究进展. 环境科学进展, 1997, **5** (6): 44—51
[5] 高宝玉, 岳钦艳, 王占生等, 聚硅氯化铝 (PASC) 的形态分布及转化规律, I. Al-Ferron 逐时络合比色法研究 PASC 溶液中铝的形态分布及转化规律. 环境化学, 2000, **19** (1): 1—7
[6] Burrows M D, Aquatic Aluminum Chemistry, Toxicology and Environmental Prevalebce. *CRC Critical Reviews in Environmental Control*, 1977, **7**: 167
[7] 栾兆坤, 冯利, 汤鸿霄, 水解聚合铝溶液中形态分布的定量模拟研究. 环境科学学报, 1995, **15** (1): 39—47
[8] Akitt J W, Farthing A, New ^{27}Al NMR Studies of the Hydrolysis of the Aluminium (Ⅲ) Cation. *J. Magn. Reson.*, 1978, **32**: 345
[9] Turner R C, Sulaiman W, Kinetics of Reactions of 8-Quinolinolate Extraction Method and Acetate with Aluminum Species in Aqueous Solutions. Ⅱ. Initial Solid Phases. *Can. J. Chem.*, 1971, **49**: 1688
[10] Turner R C, A Second Species of Polynuclear Hydroxaluminum Cations, Its Formation and Some of Its Properties. *Can. J. Chem.*, 1976, **54**: 1910
[11] Akitt J W, Greenwood W N, Lester S D, Aluninum-27 Nuclear Magnetic Resonance, Studies of Acidic Solutions of Aluminum Salts. *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 1969, **7**: 803
[12] Akitt J W, Greenwood W N, Kandelwahl B L, Lester S D, ^{27}Al NMR Studies of the Hydrolysis and Polymerization of the Hexa-Aquoaluminum (Ⅲ) Cation. *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 1972, **6**: 604—610
[13] Akitt J W, Farthing A, Aluninum-27 NMR Studies of the Hydrolysis Aluminium (Ⅲ). Part 2—5. *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 1981, **7**: 1606—1626

THE IMPROVEMENT ON THE MICROINJECTION OF BASE METHOD FOR SYNTHESIZING POLYALUMINUM CHLORIDE (PAC) AND THE DISCUSSION ON THE FORMATION MECHANISM OF Al_{13} SPECIES

ZHAO Hua-zhang　PENG Feng-xian　LUAN Zhao-kun　XU Yi　CHEN Fu-tai
(1 State Key Laboratiory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085; 2 Changsha Environmental Protection College)

ABSTRACT

The microinjectioin of base method for synthesizing polyaluminum chloride (PAC) was improved by elevating reaction temperature and increasing alkali-feeding rate, which led to an enhanced reaction rate, an shortened reaction time, and increased materials ($AlCl_3$ and NaOH) concentration limits and final aluminum concentration. The formation mechanism of Al_{13} species was also discussed. The results show that Al_a species reacts with OH^- to form Al_c species at first, then Al_c species reacts with Al_a species to form Al_b species, that is Al_{13} species. The second reaction is slow and is a control step, moreover it is an endothermic reaction, The formation velocity of Al_{13} species is increased with elevating the reaction temperature.

Key words: polyaluminum chloride, microinjection of base method, species.

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