

铝、铁共聚作用的化学特征及晶貌研究^{*}

赵春禄 刘振儒 马刚平

(山西大学环境科学系, 太原 030006)

栾兆坤 于忱非 李莉莉

(中国科学院生态环境研究中心环境水化学国家重点实验室, 北京 100085)

摘要 通过对铝、铁水解共聚物的合成制备及其水解共聚过程电位滴定的研究, 并通过扫描电镜对其共聚物样品的晶貌观测, $n_{\text{Al}}/n_{\text{Fe}}$ (Al(III) 与 Fe(III) 摩尔比) 的点能谱及结构组成的红外光谱测定, 对铝铁共聚作用的化学特征及其晶形貌象、共聚作用进行了研究及讨论, 为深入研究铝铁无机共聚溶液体系化学形态组成及其絮凝剂能提供了必要的基础实验依据

关键词 无机高分子絮凝剂; 铝铁共聚作用; 化学特征; 晶形貌象

1 前言

为适应不同水质深度净化处理技术的需求, 新型高效絮凝剂一直是国内外水处理领域中研究开发的热点^[1, 2]。聚合铝铁絮凝剂(CPAFC)是在原有的无机高分子絮凝剂聚合铝、铁的基础上, 研制开发的一种新的共聚型无机高分子絮凝剂。研究开发聚合铝铁絮凝剂的意义在于, 铁絮凝剂原料价廉易得且凝聚沉淀速度快, 无残留毒性等优点, 但水解聚合反应速度极快而不易控制, 而聚合铝具有高效絮凝效能但沉降速度相对较慢, 且水解聚合速度缓慢而易控制, 因此使二者进行均匀水解共聚反应而形成稳定共聚物产品, 可显著提高现有聚合铝、铁的凝聚絮凝效能并拓宽其应用领域。

已有铝铁共聚的研究报道^[3-5], 然而, 由于铝和铁的水解聚合速度具有显著差异^[1], 对其共聚反应规律及其形态分布共聚结构等一系列的理论基础还缺乏深入的了解, 因此目前仍处于研制开发阶段。本文通过对铝、铁水解共聚物的合成制备和其水解共聚过程的电位滴定曲线的研究, 以及 $n_{\text{Al}}/n_{\text{Fe}}$ (Al(III) 与 Fe(III) 的摩尔比) 的点能谱和结构组成的红外光谱测定, 并通过扫描电镜对其共聚物样品的晶形貌象观测, 研究探讨了铝铁共聚作用的化学特征及晶形貌象, 为深入研究铝铁无机共聚溶液体系化学形态分布规律及絮凝效能提供了必要的基础实验依据。

2 材料与方法

2.1 CPAFC 的制备

分别采用 AR 级试剂配制 0.3 mol/L 的 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 储备液, 为避免

第一作者简介: 男, 46 岁, 副教授

^{*} 国家自然科学基金及环境水化学国家重点实验室开放基金研究课题

铝、铁混合液的自发水解作用, 配制过程中用已知摩尔浓度的稀盐酸调节储备液的 pH 值, 并记录所加入盐酸的体积量, 然后根据不同 $n_{\text{Al}}/n_{\text{Fe}}$ 定量移取此储备液, 混合稀释后在搅拌条件下缓慢定量滴加 NaOH 溶液, 使之不生成沉淀, 制备成具有不同 $n_{\text{Al}}/n_{\text{Fe}}$ 和碱化度的铝铁共聚物样品。滴碱和熟化过程中逐时测定溶液 pH 值并记录延时 pH 变化。

2.2 仪器鉴定

将熟化后的 CPAFC 溶液低温干燥成固体样品, 采用 PE1730 型付里叶变换红外光谱仪进行结构组份分析, 日立 S-570 扫描电镜与 Philips 9900 能谱仪联机进行晶形貌象及 $n_{\text{Al}}/n_{\text{Fe}}$ 的分析。为使晶形貌象有可比性, 制样前将固体样品溶于用去离子水配制 pH 为 1.0 HCl 溶液中定时制备并测定, 另以聚合铝(PAC)和聚合铁(PFC)样品作对比样。

3 结果与讨论

3.1 CPAFC 水解-聚合过程中的 pH 变化

$n_{\text{Al}}/n_{\text{Fe}}$ 分别为 1/9, 3/7, 5/5, 7/3, 9/1, $[\text{Al(III)} + \text{Fe(III)}] = 0.1 \text{ mol/L}$ 的混合液在滴碱过程中的 pH 与 B^* 关系曲线如图 1 所示。从图 1 可见, 曲线 1, 5 分别是 $n_{\text{Al}}/n_{\text{Fe}} = 1/9$ 和 $n_{\text{Al}}/n_{\text{Fe}} = 9/1$ 的铝铁混合液, 因此仅有两个 pH 突跃和一个相对较长的平台, 其反应趋势大致与 Fe^{3+} 或 Al^{3+} 的纯溶液电位滴定曲线相近^[6,7]。曲线 2—4 则明显地存在 3 个 pH 突跃和两个平台, 各曲线平台持续的长短取决于 $n_{\text{Al}}/n_{\text{Fe}}$ 比值。第一次 pH 突跃出现大致相同, 发生在 $B^* = 0.3—0.5$ 处, 第二次 3 个不同 pH 突跃则明显取决于 $n_{\text{Al}}/n_{\text{Fe}}$ 。表明在一定比例的铝铁混合液水解聚合反应过程中, 由于 Fe(III) 的水解速度远快于 Al(III) , 因此所滴加的 OH^- 将依次与 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 逐步结合而生成各种羟基络离子, 致使 pH 不断上升。根据不同 $n_{\text{Al}}/n_{\text{Fe}}$ 的铝铁混合液 pH 滴定曲线的反应趋势, 可大致分为 5 个阶段: (1) 水解初始阶段: $B^* < 0.5$ 水解聚合反应尚未开始, 所滴加的 OH^- 主要中和混合液中的游离酸度, 部分 OH^- 主要与 Fe^{3+} 结合生成单核羟基络离子, 导致 pH 都较迅速上升。(2) Fe(III) 水解聚合阶段: 在 pH 2.0 左右出现第一个平台, 平台持续随 Fe 摩尔比增加而延长, 说明所滴加的 OH^- 与 Fe^{3+} 的单核羟基络离子进一步络合生成多核的聚合羟基络离子, 导致 pH 反应曲线趋于平缓。(3) 过渡反应阶段: 随 B^* 值不断增大, Fe^{3+} 的水解聚合作用趋于饱和, 此时继续滴加的 OH^- 转向与 Al^{3+} 络合生成单核羟基络离子, 溶液 pH 值迅速上升, 出现第 2 点 pH 突跃。(4) Al(III) 水解聚合阶段: 在 pH > 3.5 左右时出现第二个平台, 平台随 Al 摩尔比持续增加而延长, 说明此阶段所滴加的 OH^- 主要与单核羟基铝络离子聚合生成多核羟基络离子。(5) 溶胶-沉淀阶段: 在 $B^* = 2.0—2.5$ 时, Al^{3+} 的水解聚合作用也趋于饱和, 此时继续滴加的 OH^- 将逐渐向生成凝胶沉淀方向转变, 导致溶液 pH 值再次迅速上升。

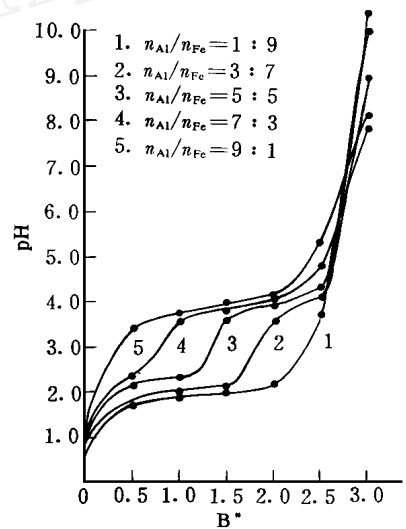


图 1 $\text{Fe}^{3+} + \text{Al}^{3+}$ 混合液的 pH 滴定曲线

Fig. 1 Titration curve of $\text{Fe}^{3+} + \text{Al}^{3+}$ mixed solutions with alkali addition

3 2 CPAFC 的 pH 弛豫

在滴碱完毕时计时, 每间隔 30 min 测定 pH 值的变化, 得到不同 n_{Al}/n_{Fe} 和不同 B^* 的 pH 弛豫曲线如图 2 所示

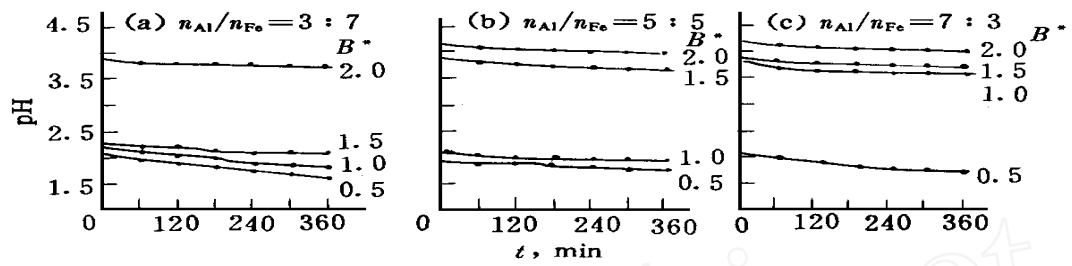


图 2 CPAFC 的 pH 弛豫曲线

Fig 2 pH relaxation curve of CPAFC solutions

由图 2 可见, 在不同配比的 3 组曲线中, 具有明显的两组 pH 与 B^* 的相关弛豫曲线, 即 $pH > 3.8$ 和 $pH < 2.3$, 随 $Al(III)$ 含量增加, 低 B^* 高 pH 弛豫曲线增多, 符合于 pH 滴定曲线的规律. 但从 3 组 pH 弛豫曲线可见, B^* 值越小, pH 弛豫现象就越大, 说明低 B^* 值时, 体系中所存单核羟基络离子及低聚合度的多羟基络离子较多, 进一步水解聚合倾向较强, 且含 $Fe(III)$ 越多, 这种倾向就越强, 这与报道的 PFC 及 PAC 溶液在 24 h 后, 体系才处于亚稳状态是类似的^[6, 7].

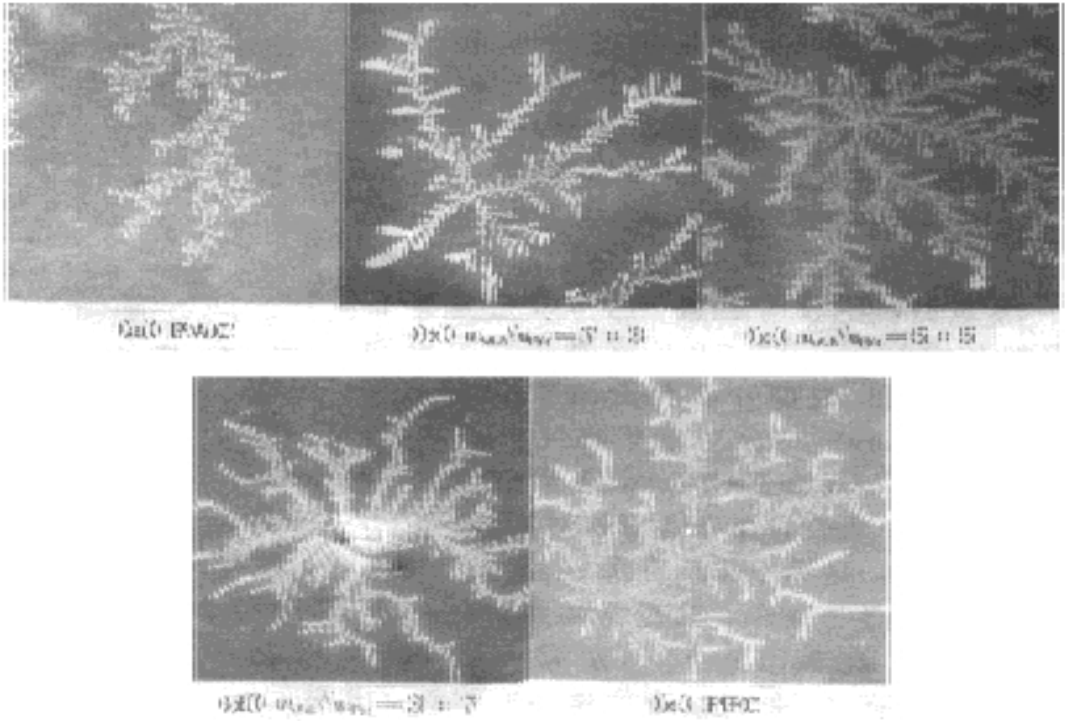


图 3 CPAFC、PAC 和 PFC 的晶形象

Fig 3 Crystallomorphology of CPAFC, PAC and PFC

3.3 CPAFC、PAC 和 PFC 的晶形貌象

CPAFC、PAC 和 PFC 的晶形貌象如图 3 所示。能谱分析结果表明, 图 3(a)-(e) 所显示的晶体都是由 Al、Fe 和 Cl 离子组成, 没有发现 Na 离子的存在, 因而证实了它们主要是 CPAFC、PFC 和 PAC 水解聚合产物的晶体。从图 3(a) 的晶形貌象可见, PAC 主要是以球束状分散颗粒组成, 这与近年文献所报道是一致的^[8]; 从图 3(e) 晶体形貌看出 PFC 晶粒主要是片长条状, 没有形成整齐的端面, 多个不整齐端面的晶粒聚集在一起沿水平方向延伸形成了枝杈状。图 3(b)、(c)、(d) 是不同铝铁配比的 CPAFC 的结晶形貌, 可看出它们都形成长链枝杈状聚集态, 都带有分形的特征。这主要是由于在 SEM 样品制备过程中, 样液滴加在玻板上, 溶剂在表面张力作用下呈现半圆形珠状, 随着溶剂的挥发出局部饱和点形成多核, 但由于 CPAFC 的组成和分子大小不同, 这些核难以形成较大体积的规则晶粒, 多个随机取向的不规整的小晶粒沿水平方向聚集在一起, 形成枝杈状聚集形, 出现了分形。但由于 n_{Al}/n_{Fe} 不同, 其形貌与分形还是有较明显差异。从图 3(b)-(d) 还可以看出, 尽管 n_{Al}/n_{Fe} 不同, 但各自所形成的晶粒形状基本相同, 即使 n_{Al}/n_{Fe} 为 7/3 的 CPAFC, 晶体中也没有出现 PAC 那样的棒状或圆形碎片状形貌, 说明它们的组成基本是按某种配比形成的, 也就是说 Al 和 Fe 离子通过羟基离子相互结合而形成新的共聚分子。

3.4 PAC、CPAFC 和 PFC 的红外光谱

PAC、CPAFC 和 PFC 的红外光谱如图 4 所示。由图 4 可见, CPAFC 与 PAC、PFC 的红外光谱图均相似^[4,5], 这是因为 Fe(III) 和 Al(III) 的水解共聚合物中主要是通过羟基键合的。因而红外光谱的吸收峰是较一致的, 如 PAC、CPAFC 及 PFC 都存在 3 处羟基吸收波数, 即在 $3000-3700\text{ cm}^{-1}$, $1632-1634\text{ cm}^{-1}$, $1405-1406\text{ cm}^{-1}$ 处都有较强羟基吸收频率。 $3000-3700\text{ cm}^{-1}$ 之间是羟基的伸缩振动峰, $1632-1634\text{ cm}^{-1}$ 则是 H_2O 的弯曲振动吸收峰, 但在 1225 cm^{-1} 以下, CPAFC 与 PAC 和 PFC 有一定的差异, PAC 在 986 cm^{-1} 处有一较强吸收峰, 而 PFC 在 1060 cm^{-1} 处有一较强吸收峰, 这可能是 PAC 和 PFC 中桥键的 OH 弯曲振动吸收峰, 而在 CPAFC 中, $825-1180\text{ cm}^{-1}$ 之间出现了 3 处较强的吸收峰, 低波数 825 cm^{-1} 较 PAC 的 986 cm^{-1} 低, 而高波数 1180 cm^{-1} 较 PFC 的 1060 cm^{-1} 高, 这可能是由于 Fe(III) 与 Al(III) 之间的桥键 OH 中的氧受到具有不同电负性 Fe(III) 与 Al(III) 的不对称吸引, 产生弯曲振动耦合而分形所致。

3.5 CPAFC 的点能谱组成及共聚作用

由点能谱测得不同配比及碱化度的 CPAFC 中 n_{Al}/n_{Fe} 示于表 1 中。由表 1 可见, CPAFC 中 n_{Al}/n_{Fe} 与原配比基本相同, 在能谱测定中, 每次所测定的范围在几十个原子直径之内, 由于原子之间形成 OH 络合配位键而具有一定距离, 所测原子数量更少, 然而就是在这样小的范围内测定结果与原配比非常吻合, 进一步证实铝、铁水解聚合形成新的共聚物, 而不是铝与铁水解聚合物的混合物, 吴 钧等人^[4]认为 Fe(III)、Al(III) 在其水解聚合中发生重新组

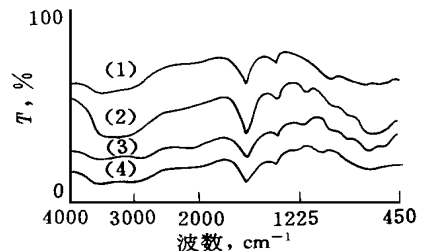


图 4 PAC、CPAFC 和 PFC 样品的红外光谱图

- 1 PAC 2 CPAFC ($n_{Al}/n_{Fe} = 5/5$)
3 CPAFC ($n_{Al}/n_{Fe} = 7/3$) 4 PFC

Fig 4 Infrared spectra of
PAC, CPAFC and PFC

合, 规则排列, 由链节重复有序排列成高分子. 但从统计规律以及上述电镜显示结果综合来看, 无论是哪种配比的 CPAFC, 相对含铁量较高的结构多, 而含铝量较高的结构少. 电位滴定结果也似乎表明在铝铁水解聚合过程中, 铁离子具有相对高的活性, 因而在其水解聚合过程中, 具有较高的竞争力, 其水解聚合先于铝. 因此, 从共聚作用角度讲, Fe(III) 与 Al(III) 随机水解羟基键合的可能性更大些. 即在铝铁共聚物中存在着各种铝铁羟基的单体和聚合物, 且 Fe(III) 与 Al(III) 并非是均匀规则排列, 而是通过某种羟基桥联作用将铝铁以不规则到相对较规则的排列次序键联在一起, 这主要取决于 n_{Al}/n_{Fe} , 比值越接近, 共聚排列次序越好.

表 1 点能谱测定 CPAFC 中 n_{Al}/n_{Fe}

Table 1 Mole ratio of Al and Fe in CPAFC by point energy spectrum

编号	B *	n_{Al}/n_{Fe}							
		原 配 比		1 [#]		2 [#]		3 [#]	
1	0.5	5.00	5.00	4.92	5.08	4.93	5.07	4.82	5.13
2	1.0	5.00	5.00	4.93	5.07	4.78	5.22	4.76	5.24
3	1.5	5.00	5.00	5.72	2.28	4.94	5.06	5.43	4.57
4	2.0	5.00	5.00	5.14	4.86	4.81	5.19	4.79	5.21
5	0.5	3.00	7.00	2.89	7.11	2.97	7.03	3.52	7.42
6	1.0	3.00	7.00	2.82	7.18	3.87	6.13	2.56	7.42
7	1.5	3.00	7.00	2.98	7.02	2.86	7.14	3.18	6.82
8	2.0	3.00	7.00	3.22	6.78	2.91	7.09	3.28	6.72
9	0.5	7.00	3.00	6.95	3.05	7.34	2.66	7.23	2.77
10	1.0	7.00	3.00	6.98	3.02	7.18	2.82	7.08	2.92
11	1.5	7.00	3.00	6.63	3.37	6.50	3.50	7.13	2.87
12	2.0	7.00	3.00	6.78	3.22	7.09	2.91	7.11	2.89

4 结 语

通过对不同铝、铁比例的水解共聚物的合成制备以及其水解共聚过程电位滴定, 以及扫描电镜的观测, n_{Al}/n_{Fe} 的点能谱和红外光谱的测定结果表明, 在铝铁水解共聚过程中, 铁离子具有相对高的活性, 因而在其水解聚合过程中, 具有较高的竞争力, 其水解聚合先铁而后铝, 并在水解聚合过程中通过羟基桥联作用将铝铁以不规则到相对较规则的排列次序键联在一起, 取决于 n_{Al}/n_{Fe} , 比值越接近, 共聚排列次序越好. 因此, Fe(III) 与 Al(III) 的共聚物结构是以随机水解羟基桥联键合为主.

参 考 文 献

1 汤鸿霄 无机高分子絮凝剂的基础研究 环境化学, 1990, 8(3): 1
2 汤鸿霄 资源发展与环境保护 第三届海峡两岸环境保护学术研讨会论文集 北京: 中国环境科学出版社, 1995: 27
3 高宝玉等 聚合氯化铝铁絮凝剂的性能研究 环境化学, 1994, 13(5): 415
4 吴 钧等 聚碱式氯化铝铁的结构及应用研究 华东化工学院学报, 1992, 18(1): 119
5 刘振儒, 赵春禄等 Al(III) 和 Fe(III) 共聚及其混凝效果的研究 环境科学学报, 1995, 15(1): 48
6 栾兆坤, 汤鸿霄 聚合铝形态分布特征及转化规律 环境科学学报, 1988, 8(2): 46
7 胡勇有, 王占生等 Al(III) 溶液的水解-沉淀特性研究——磷酸根的作用 环境科学学报, 1994, 14(2): 137
8 Bottero J Y. Hydrolysis and flocculation: a structural approach through small-angle x-ray scattering Journal De Physique IV, 1993, 3(10): 211

1996-01-11 收到



CHEMICAL CHARACTERISTICS AND CRYSTAL STRUCTURE OF POLYALUMINUM-FERRIC CHLORIDES

Zhao Chunlu, Liu Zhenru, Ma Gangping

(Department of Environmental Science, Shanxi University, Taiyuan 030006)

Luan Zhaokun, Yu Chenfei, Li Lili

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

ABSTRACT The synthetic method and chemical characteristics of polyaluminum ferric chlorides (CPAFC) were investigated. Its crystal image and structure composition were identified by scanning microscope and infrared spectrograph respectively. The results suggested that various types of hydrolyzed monomers and polymeric elements existed in the solution and crystal, and the aluminum and iron fragments in the CPAFC solution could be randomly arranged depending on the ratio of Al/Fe in the mixed solution.

Keywords: coagulants, polyaluminum-ferric chlorides, characteristics and structure