

研究简报

温度和电极互换频率对电解过程中聚合 Al_{13} 形成的影响

李小忠^{1,2} 叶群峰¹ 王连军^{*2}

(¹ 浙江师范大学生化学院, 金华 321004)

(² 南京理工大学化工学院, 南京 210094)

关键词: Al_{13} ; 形成速度; 电解温度; 电极互换频率

中图分类号: O614.3+1; X703.5

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)04-0743-05

Effect of Temperature and Exchanging Frequency of Electrode on Al_{13} Polymer Formation by Electrolysis

LI Xiao-Zhong^{1,2} YE Qun-Feng¹ WANG Lian-Jun^{*2}

(¹ College of Chemistry and Life Science, Zhejiang Normal University, Jinhua, Zhejiang 321004)

(² School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094)

Abstract: Al_{13} was formed by electrolysis method, using AlCl_3 as raw material, Pt as electrodes. The effects of electrolyte temperature and the exchange frequency of the anode and the cathode on the synthesis speed of Al_{13} , the ratio of Al_{13} in total Al and the electrolysis time needed were studied. The results show that, at the beginning of the electrolysis, the synthesis speed of Al_{13} and the ratio of Al_{13} in total Al increase as the electrolyte temperature rises, but decrease later; proper exchanging frequency of the electrodes could remove the passivation of the electrodes led by the aggradation of Al_{13} on the surface of the anode, thus, enhanced the synthesis speed of Al_{13} and the ratio of Al_{13} in total Al, reduced the electrolysis time needed. Under the optimal conditions, the liquid product of high quality with basicity of 82.1% and Al_{13} polymer accounted for 92.6% of total Al was successfully prepare.

Key words: Al_{13} polymer; synthesis speed; electrolyte temperature; exchanging frequency of electrodes

聚合铝作为一种无机高分子絮凝剂,具有比传统絮凝剂如硫酸铝、氯化铁等效能优异,比有机高分子絮凝剂价格低廉等优点^[1-3]。研究表明,聚合铝絮凝剂实际上是在一定条件下控制铝的水解-聚合-沉淀过程的中间产物,其溶液除存在铝的单体及二聚体外,还存在着 Al_{13} (分子式 $\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$) 以及铝的更高聚合形态,其中 Al_{13} 被认为是聚合铝中的最有效絮凝形态,具有优越的净水性能^[4]。采取有效途径获得高含量 Al_{13} 聚合形态已成为聚合铝

絮凝剂研究和生产的主要追求目标。 Al_{13} 的惰性电极电解法是实现目标的有效手段之一。曲久辉等用形稳阳极电解制备出 Al_{13} 占总铝比率较高的聚合氯化铝^[5-9],但其存在电解过程时间较长(一般在 10 h 以上), Al_{13} 易沉积阳极表面导致电极钝化,电解效率较低等问题^[14],并且 Al_{13} 含量有待进一步提高。

本工作详细研究了电解液温度对电解法形成 Al_{13} 的影响及电极互换频率与电极钝化关系,在此基础上,提出了电解过程中的最佳温度控制措施,

收稿日期:2006-12-11。收修改稿日期:2007-02-25。

教育部博士基金(No.B20020288015)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: wanglj@mail.njust.edu.cn

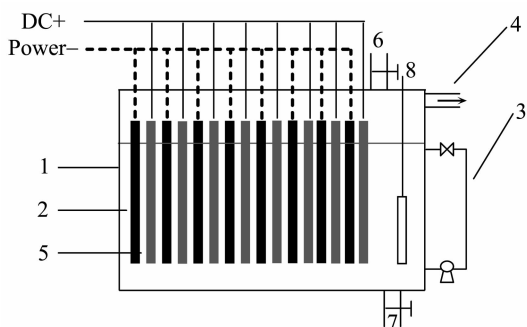
第一作者: 李小忠,男,30岁,讲师,博士;研究方向:分子纳米材料。

并将电解过程中的阴阳两电极按一定的频率互换,解决了惰性电极电解法形成 Al_{13} 的过程中 Al_{13} 沉积到阳极表面而导致的电极钝化、电解效率较低和电解所需时间较长等问题,并制备出 Al_{13} 占总铝的比率达 92.6% 的溶液。

1 实验部分

1.1 Al_{13} 的电解法制备

以 $200\text{ mm} \times 100\text{ mm} \times 120\text{ mm}$ 的有机玻璃容器为电解槽,以铂为电极,采用直流稳压电源,并将其与双刀双掷开关相结合以便对阴阳电极进行手工互换,极板间距为 15 mm ,如图 1 所示。将 $1.2\text{ L } 0.5000\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ AlCl}_3$ 溶液(AlCl_3 溶液由盐酸和高纯铝片反应生成,以总铝计)加入到电解槽中,电解过程对电解槽采取一定的保温措施,并将阴阳电极按一定的频率进行互换,在不断搅拌的情况下通 12 V 直流电压电解,电解过程中用泵对电解液进行循环搅拌,以增加溶液的传质。并将电解槽密闭以便将反应产生的气体抽出,然后用石灰水吸收可制得漂白粉,剩余氢气加以回收利用。反应过程中随时监测电解液的 OH/Al 、 pH 、温度和单体铝及 Al_{13} 的含量。



- (1) electrolytic cell; (2) electrolyte; (3) churn-dasher;
(4) vent; (5) Pt electrodes; (6) feed-in hole;
(7) reduction hole; (8) pH meter

图 1 电解法制备 Al_{13} 实验装置简图

Fig.1 Sketch of experimental setup for Al_{13} production by electrolysis

1.2 分析方法

本实验在 AV400 傅立叶核磁共振波谱仪上以 $0.2\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaAlO}_2$ 作为内标液,其共振信号出现在 80 ppm 处,其它相应信号的相对强度被用来计算溶液中不同形态铝的浓度。聚合铝的 ^{27}Al NMR 图中通常 2 个共振信号, 0 ppm 处共振信号强度与溶液中单体铝的浓度成正比,以此可以测定溶液中单体

铝的浓度; 63 ppm 处信号对应的是聚合十三铝分子中的铝氧四面体的铝的共振信号,以其信号强度算出其浓度,将其乘以 13 即可得到聚合十三铝中总铝的含量^[10,11]。

2 结果与讨论

2.1 电解温度对 Al_{13} 形成的影响

电解 AlCl_3 溶液时,阴极产生大量的 OH^- ,其不断与阴极板极化层内的主要以 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$ 等形态存在的单体铝离子反应,生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体和 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (反应①),并且生成的 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 被 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体包裹,使得其进入溶液主体后在短时间内不容易与 H^+ 反应而得以被保护。生成的 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 为四面体结构,以其为核心,与溶液中生成的八面体结构的 Al_2 和 Al_6 反应生成 Al_{13} (分子式 $\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7-}$)^[10-13],如图 2 和图 3 所示。

在电解过程中,由于电流不断做功,促使电解液的温度不断升高,而电解液温度升高有利于增加

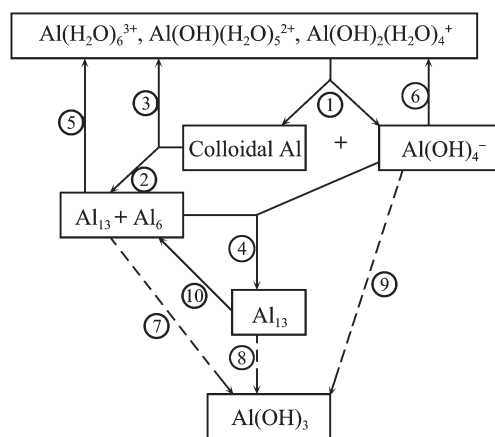


图 2 Al_{13} 形成示意图

Fig.2 Schematic diagram for the formation of Al_{13}

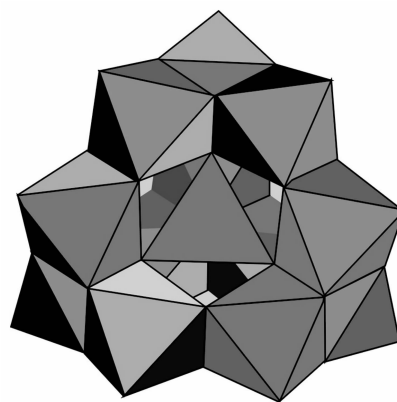


图 3 $\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7-}$ 结构图

Fig.3 Basic structure of Al_{13} in Keggin- Al_{13} model

传质作用和增加胶体铝的溶解,并加快反应④向右进行,但如果温度过高,胶体铝的溶解(反应③)速度过快,也会加快被其包围的 Al(OH)₄⁻与酸的反应(反应⑥)速度,降低溶液中 Al(OH)₄⁻的含量,不利于以 Al(OH)₄⁻为结晶核心的 Al₁₃ 分子形成;与此同时,过高的温度也将加快反应⑤的速度,并有利于 Al₂、Al₆ 和 Al₁₃ 的水解形成 Al(OH)₃ 沉淀,导致 Al₁₃ 的含量会相应减少。因此,应控制一定的反应温度使其对 Al₁₃ 的形成有利。

为了研究电解液温度对惰性电极电解法形成 Al₁₃ 的影响,故将电解槽放入水浴中,并分别恒温 25 ℃和 60 ℃下进行电解。为了保证数据的可比性,以溶液 pH 值的变化为依据,随时监测溶液的碱化度和用核磁共振法测定溶液中单体铝、Al₁₃ 的含量^[10,11],如图 4 和图 5 所示,并将峰高转换成单体铝、Al₁₃ 的浓度,具体结果见表 1 和表 2。

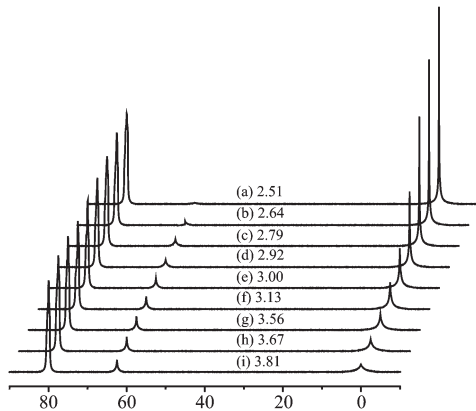


图 4 25 ℃时电解过程中的电解液的 ²⁷Al NMR 图
Fig.4 ²⁷Al NMR spectra of electrolyte in electrolysis process at 25 ℃

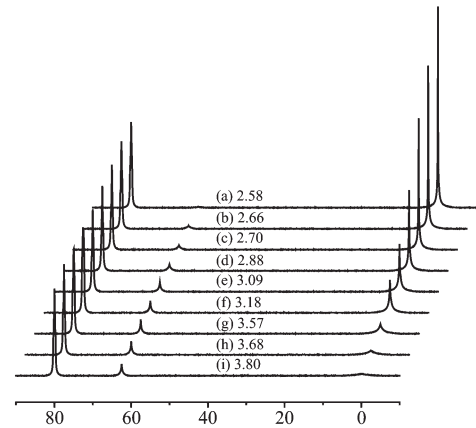


图 5 60 ℃时电解过程中的电解液的 ²⁷Al NMR 图
Fig.5 ²⁷Al NMR spectra of electrolyte in electrolysis process at 60 ℃

表 1 25 ℃时电解过程中溶液中 Al₁₃ 含量变化
Table 1 Change of Al₁₃ in electrolysis process at 25 ℃

pH value	Basicity / %	Monomeric Al / (mol·L ⁻¹)	Al ₁₃ / (mol·L ⁻¹)
2.51	10.2	0.427	0.032
2.64	15.8	0.369	0.099
2.79	37.1	0.285	0.190
2.92	48.9	0.177	0.228
3.00	62.6	0.091	0.290
3.13	70.0	0.058	0.351
3.56	77.5	0.033	0.379
3.67	82.0	0.024	0.418
3.81	86.5	0.016	0.400

表 2 60 ℃时电解过程中溶液中 Al₁₃ 含量变化
Table 2 Change of Al₁₃ in electrolysis process at 60 ℃

pH value	Basicity / %	Monomeric Al / (mol·L ⁻¹)	Al ₁₃ / (mol·L ⁻¹)
2.58	11.3	0.459	—
2.66	16.2	0.384	0.086
2.70	34.6	0.306	0.131
2.88	46.8	0.199	0.215
3.09	64.0	0.115	0.293
3.18	71.4	0.075	0.356
3.57	78.2	0.021	0.415
3.68	82.2	0.009	0.423
3.80	85.9	—	0.406

水浴恒温 25 ℃和 60 ℃的结果比较可知,当溶液的碱化度低于 62%时,温度越高,电解液中 Al₁₃ 含量越低,单体铝含量越高。这是因为碱化度较低时,溶液的 pH 值较低,高温加快了溶液中的 Al(OH)₄⁻和 Al₂、Al₆ 与酸反应的速度,降低了溶液中 Al(OH)₄⁻及 Al₂、Al₆ 的含量,从而降低了 Al(OH)₄⁻和 Al₂、Al₆ 反应形成 Al₁₃ 的速度(反应④),并且高温加快了 Al₂、Al₆ 和 Al₁₃ 的水解生成 Al(OH)₃ 胶体。

由表 1 和表 2 可知,当溶液的碱化度超过 70%后,温度越高,形成 Al₁₃ 的速度越快,溶液中单体铝含量越低。这是因为当溶液的碱化度较高时, pH 值也较高,并随着电解的进行,溶液的 pH 值不断上升,导致 Al(OH)₄⁻与酸的反应速率迅速减小,此时电解液温度的升高对其影响较小,而温度的上升有利于增加传质作用,加快 Al₁₃ 的形成速度,提高了溶液中 Al₁₃ 的含量。

表 1 和表 2 的结果还显示,当溶液的碱化度为 82%时,溶液中 Al₁₃ 浓度及其占总铝的比率最高,此

后随着电解时间的延长,溶液的碱化度不断升高,电解液中单体铝和 Al_{13} 含量均不断降低。这是因为随着电解的继续进行,溶液的 pH 值不断升高导致反应⑥和⑧的速度加快,溶液中 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 浓度增加, Al_{13} 量缓慢减少。因此电解时间以溶液的碱化度刚达到 82% 时为宜。

综合图 4、图 5、表 1 和表 2 的结果可知,电解刚开始时,较低的温度可以降低 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 及 Al_2 、 Al_6 与酸反应的速度,从而使 Al_{13} 的形成速度得以提高;当溶液的碱化度超过 70% 后,电解液的温度升高有利于加快 Al_{13} 的形成速度。因此可以设定一个较低的电解液起始温度(一般为室温),在电解过程中对电解槽采取隔热保温措施,利用电解过程的电流不断做功,促使电解液的温度在电解过程中和 pH 值同步上升,从而制备出高含量的 Al_{13} 溶液。

2.2 电极互换频率对电解所需时间的影响

惰性电极电解法制备 Al_{13} 过程中,由于 OH^- 是在阴极反应中产生,很快与电极表面的单体铝反应生成 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$,并最终在阴极附近生成 Al_{13} ,而每个 Al_{13} 分子带有 7 个正电荷,由于直流电解制备 Al_{13} 的过程中阳极表面始终带负电,所以其很容易沉积到阳极表面,当电解进行一段时间以后阳极表面便会沉积有大量的 Al_{13} ,导致电极钝化,电流迅速减小,电解效率迅速降低,最终导致电解时间大为延长,溶液中 Al_{13} 的浓度较低。

为了解决电解过程中 Al_{13} 沉积到阳极表面而导致的电极钝化和电解液中 Al_{13} 含量的较低的问题,有必要在电解过程中将阴阳两电极按一定的频率互换。因而在电解过程中将阴阳两电极按每分钟 0 次、0.1 次、1 次、2 次和 3 000 次(以 12 V 的交流电作电源)进行互换,并对电解过程对电解槽采取保温隔热措施,当溶液的碱化度达到 82% 时停止电解,记录电解所需时间,并用核磁共振法测定电解液中单体铝和 Al_{13} 的含量,如图 6 和表 3 所示,并将峰高转换成单体铝、 Al_{13} 的浓度,列于表 3。

图 6 和表 3 的结果显示,随着阴阳两电极互换频率的增加,电解法制备 Al_{13} 所需的电解时间快速

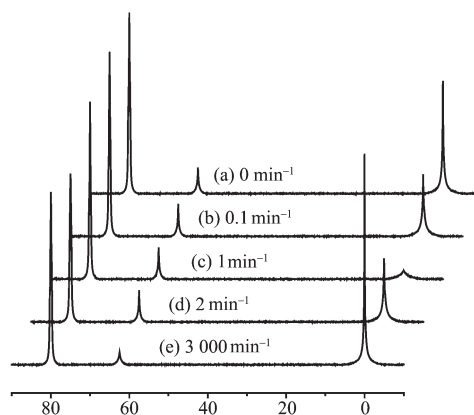


图 6 不同电极互换频率的电解液的 ^{27}Al NMR 图

Fig.6 ^{27}Al NMR spectra of electrolyte at different exchanging frequency of the electrodes

减少,当电极互换频率为每分钟互换 1 次时,电解所需时间最少,仅为 110 min,不到固定电极电解所需时间的一半,但随着电极互换频率的继续增加,电解所需时间反而大大加长,当用 50 Hz 的交流电作电源时,电解所需时间最长,为 740 min,且电极被严重气蚀。

这是因为在电解过程中,当电极互换后,原来沉积有少量 Al_{13} 的阳极表面此时变成阴极,由于同性相斥而导致沉积物脱落。但电极互换频率太低会造成电极互换的间隔时间太长,即使电极互换后,原来的阳极已变成阴极,在较长的间隔时间内由于过多的 Al_{13} 沉积到阳极表面而导致其无法从电极脱落,电极仍存在钝化问题。随着电极互换频率的增加,电极互换的间隔时间越来越短,沉积到阳极表面的 Al_{13} 量越来越少,其从电解表面脱落越来越容易。当电极互换的频率达到每分钟 1 次时,由 Al_{13} 沉积到阳极表面而导致的电极钝化的现象基本消除,电解效率迅速提高,电解所需时间较少。但如果电解过程中电极互换过于频繁,特别是将电源由直流电改为交流电后,电极在很短时间内就会形成气蚀,同样导致电解电流迅速减小,电解效率降低。随着阴阳两电极互换频率的增加,溶液中 Al_{13} 浓度和 Al_{13} 占总铝的比率先上升后下降,图 6 和表 3 的结

表 3 电极互换频率对 Al_{13} 含量及电解所需时间的影响

Table 3 Effect of exchanging frequency of the electrodes on Al_{13} content and electrolysis time

Exchanging frequency / min^{-1}	0	0.1	1	2	3 000
$\text{Al}_{13} / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0.356	0.428	0.463	0.432	0.210
Ratio of Al_{13} in total Al / %	71.2	85.6	92.6	86.2	42.0
Electrolysis time needed / min	249	150	110	138	740

果还显示,随着阴阳两电极互换频率的增加,溶液中 Al_{13} 浓度及其占总铝的比率也逐渐增加,当电极互换频率为每分钟互换1次时形成的 Al_{13} 含量最高,达到 $0.463 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 占总铝的 92.6%, 之后随着电极互换频率的继续增加, Al_{13} 的含量也逐渐降低。这是因为电极互换频率过低, 电极钝化较为严重, 单位时间内阴极产生 OH^- 的量较少, 不能在阴极板附近形成过碱的环境, 不利于作为 Al_{13} 结晶核心的 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 的生成, 因而生成的 Al_{13} 量较少。电极互换频率过大而导致的电极气蚀同样会大幅度减少单位时间内阴极产生 OH^- 的量, 不利于 Al_{13} 的生成。故以后的电解均采用直流电作为电源, 并每分钟将电极互换一次, 这样可以有效避免电解过程中电极钝化和气蚀现象的产生, 大幅度地减少惰性电极电解制备 Al_{13} 的所需时间, 提高电解液 Al_{13} 含量, 降低生产成本。

3 结 论

惰性电极电解法制备 Al_{13} 的过程中, 合适的电极互换频率可消除电解过程中由于 Al_{13} 沉积到阳极表面而导致的电极钝化现象, 极大地提高电解效率, 缩短电解所需时间, 加快 Al_{13} 的形成速度, 降低生产成本。

同时, 以较低的温度作为电解液起始温度, 可降低电解初期的溶液中 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 及 Al_2 、 Al_6 溶于酸和水解反应的速度, 加快 Al_{13} 的形成; 当电解进行到一定程度时, 随着 pH 值的上升, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 与酸的反应速率迅速减小, 此时电解液温度的升高对其影响较小, 而温度的上升有利于增加传质作用, 因而在电解过程中对电解槽采取隔热保温措施, 利用电解过程的电流不断作功, 促使电解液的温度在电解过程中和 pH 值同步上升, 可以使电解液的温度始终控制在最佳范围, 从而有利于 Al_{13} 的形成。

以 $0.5000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ AlCl}_3$ 溶液为电解液, 以室温作为电解液的起始温度, 在电解过程中对电解槽

采取隔热保温措施, 并在电解过程中将阴阳电极按 1 min^{-1} 的频率互换, 在不断搅拌的情况下通 12 V 直流电压电解 110 min 可制得碱化度为 82.1%, Al_{13} 占总铝的比率达 92.6% 的溶液。

参考文献:

- [1] LUO Ming-Biao(罗明标), WANG Chen-Yi(王趁义), LIU Shu-Juan(刘淑娟), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2004**, **20**(1):69~73
- [2] WANG Dong-Sheng(王东升), TANG Hong-Xiao(汤鸿霄). *Gregory J. Sci. Technol.*, **2002**, **36**:1815~1820
- [3] TANG Hong-Xiao(汤鸿霄). *Research, Production and Application of Abiomacromolecule Flocculants(无机高分子絮凝剂研究、生产与应用)*. Beijing: China Environmental Science Press, **1995**.
- [4] TANG Hong-Xiao(汤鸿霄). *J. Environmental Sciences*, **1995**, **7**:204~211
- [5] QU Jiu-Hui(曲久辉), LU Guang-Jie(路光杰), TANG Hong-Xiao(汤鸿霄). *Huangjing Kexue(Environ. Sci.)*, **1997**, **16**:522~527
- [6] LU Guang-Jie(路光杰), QU Jiu-Hui(曲久辉), TANG Hong-Xiao(汤鸿霄). *Zhongguo Huangjing Kexue(Chin. Environ. Sci.)*, **1998**, **18**:140~143
- [7] LU Guang-Jie(路光杰). *Water Research*, **1999**, **33**:807~813
- [8] LIU Hui-Juan(刘会娟), QU Jiu-Hui(曲久辉), HU Cheng-Zhi(胡承志), et al. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2003**, **216**:139~147
- [9] Qu J H, Liu H J. *Chemosphere*, **2004**, **55**:51~56
- [10] Paul M B. *J. Soil Sci. Soc. Am.*, **1987**, **51**:825~828
- [11] Wang S L, Wang M K, Tzou Y M, et al. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.*, **2003**, **231**:143~157
- [12] Bottero J Y. *J. Colloid Inter. Sci.*, **1987**, **117**:47~55
- [13] BI Shu-Ping(毕树平), WANG Chen-Yi(王趁义), ZHANG Cai-Hua(张彩华), et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, **248**:441~455
- [14] LUO Ya-Tian(罗亚田), PI Ke-Wu(皮科武), QU Yi(曲 艺). *Huanjing Wuran Zhili Jishu Yu Shebei(Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control)*, **2004**, **5**(10):44~46