

高浓度高 Al_b 含量聚合氯化铝的制备及其水解行为研究

贾建军¹ 赵长伟^{*1} 张静波² 栾兆坤¹ 武洁玮¹ 刘成蹊²

(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中国矿业大学化学与环境工程学院, 北京 100083)

摘要: 高浓度高 Al_b 含量聚合氯化铝的制备及其相关性质研究一直是国内外学者研究的热点和前沿问题。本文首先采用化学法合成出 $\text{Al}_T=0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, Al_b 高于 85% 的低浓度高 Al_b 含量的聚合氯化铝, 并在热侧温度 55 °C, 冷侧温度 20 °C 条件下进行膜蒸馏浓缩, 首次成功地制备出总铝浓度 $\text{Al}_T=2.52 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, Al_b 含量高达 88% 的高浓度高 Al_b 含量的聚合氯化铝溶液。其次, 对两种高 Al_b 含量的低浓度和高浓度的聚合氯化铝新产品进行了水解特性研究, 分别考察了稀释倍数、pH 和稀释时间等因素对溶液中聚铝形态分布的影响。结果表明, 稀释刚开始时, Al_b 下降比较明显, 但随着稀释倍数的增大, Al_b 含量降低较为缓慢, 但在整个稀释过程中 Al_b 含量仍能保持在 70% 以上; 溶液的 pH 在碱性范围内对聚铝形态有一定影响, 在碱性范围内, 随着 pH 的增加, Al_a 含量逐渐增加, Al_b 、 Al_c 含量逐渐减少, 在酸性和中性较宽的范围内能够保持较高的 Al_b 含量和较低的 Al_a 含量; 稀释时间对铝形态的影响较小, Al_b 聚合形态能够保持较长时间的稳定性。实验结果表明我们所制备的高浓度高 Al_b 含量聚合氯化铝具有相当的化学稳定性。

关键词: 高浓度聚合氯化铝; 膜蒸馏; 水解; 铝形态分布

中图分类号: O614.3+1; X131.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)02-0345-05

Preparation and Hydrolysis Behavior of High Concentration Polyaluminium Chloride Solutions with High Content of Al_b

JIA Jian-Jun¹ ZHAO Chang-Wei^{*1} ZHANG Jing-Bo² LUAN Zhao-Kun¹ WU Jie-Wei¹ LIU Cheng-Xi²

(¹State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085)

(²School of Chemical and Environment Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083)

Abstract: The formation and characterization of high concentration polyaluminum chloride (PAC) with high content of Al_b is always researchers interests and goal. In this paper high concentration ($\text{Al}_T=2.52 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) PAC with high Al_b content ($\text{Al}_b=88\%$) was successfully prepared by membrane distillation based on low concentration ($\text{Al}_T=0.208 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) PAC by chemical synthesis for the first time. Membrane distillation process temperature was controlled with feed temperature at 55 °C and distillation temperature at 20 °C respectively. Two new coagulants with high content of Al_b were used to make a comparison on their hydrolysis behavior and speciation in different conditions. The effects of dilution ratio, pH and dilution time on Al species distribution were investigated by Ferron Assay. Experimental result showed that the content of Al_b decreased relatively sharply only when dilution began, after the content change of Al_b was little with the increase of dilution ratio and could obtain high content ($\text{Al}_b>70\%$) in whole dilution process. pH had some effect on Al species distribution in the alkaline region, the content of Al_a increased but the content of Al_b and Al_c decreased with the increase of pH in the alkaline region.

收稿日期: 2008-10-14。收修改稿日期: 2008-11-13。

国家自然科学基金资助项目(No.50708109、20577061 和 40673003)。

*通讯联系人。E-mail: zhaocw@rcees.ac.cn; Tel: 010-62849198; Fax: 010-62849198

第一作者: 贾建军, 男, 32 岁, 博士研究生, 工程师; 研究方向: 污水处理。

The high content of Al_b and the low content of Al_a could maintain stability in the acidic and basic region. The effect of dilution time was relatively little, the high content of Al_b could exist a long time stability. The results indicated that two coagulants with significant amounts of highly charged and stable polynuclear aluminum hydrolysis products are less affected by the hydrolysis conditions and maintain high speciation stability under the various conditions investigated.

Key words: high concentration polyaluminium chloride; membrane distillation; hydrolysis; Al species distribution

0 引言

在水处理混凝技术领域,无机高分子絮凝剂聚合氯化铝(PAC)是目前国内外工业生产量最大、应用范围最广的水处理药剂^[1-5]。大量絮凝实验研究及应用实践表明,在水解聚合铝溶液中 ^{27}Al NMR法所检测的 Al_{13} 和Ferron逐时配位法所测定的 Al_b 之间具有良好的线性相关关系^[6-8], Al_b 及其相应的具有Keggin结构的 Al_{13} 聚合形态被认为是聚合氯化铝中的最佳凝聚絮凝形态,其含量多少反映了产品的絮凝效能^[9-12]。Bi等^[13,14]对 Al_{13} 进行了水解及相关水交换方面的研究,从理论上对 Al_{13} 进行了进一步的理解和认识。然而,这些研究和实践针对的主要是低浓度条件下的基础研究,高浓度高 Al_b 含量的聚合氯化铝的制备及其性质研究仍是研究与生产的主要追求目标。国内外各技术领域曾尝试用各种合成制备方法,但都无法得到具有工业应用价值的高浓度($>2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、高 Al_b 含量($>70\%$)的聚合铝溶液,限制了其在工业技术领域的潜在应用价值和发展^[15-20]。本课题组长期以来一直致力于聚合氯化铝制备、絮凝及其性质方面的研究工作,并首次采用化学合成-膜蒸馏浓缩法制备了高浓度、高 Al_b 含量的聚合氯化铝^[20],为高浓度聚合氯化铝溶液工业化制备提供了一种新的制备技术和科学依据。

聚合氯化铝絮凝剂的絮凝性能不仅与絮凝剂自身形态分布特征有关,而且与投加到水中后水解及其形态转化具有密切关联^[4,21-24]。因此,研究絮凝剂投加后的水解行为,以及絮凝过程中絮凝剂水解形态分布特征对于研发高效聚合氯化铝絮凝剂具有重要意义。然而,目前对于高浓度高 Al_b 含量PAC的水解行为的研究国内外尚未有报道。

为此,作为工作的进一步延续,本文首先采用膜蒸馏浓缩新方法制备了更高浓度高 Al_b 含量聚合氯化铝溶液,并采用Ferron逐时配位法研究了高浓

度高 Al_b 含量聚合氯化铝絮凝剂的铝水解聚合形态,讨论了稀释倍数、pH及稀释时间等影响因素对铝水解形态分布的影响,为高浓度高 Al_b 含量聚合氯化铝絮凝剂的制备和开发应用奠定了基础。

1 实验部分

1.1 实验仪器与材料

本实验所用的 $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、NaOH、盐酸等均为分析纯试剂(北京化学试剂公司)。Ferron试剂(实验室配置)。膜蒸馏浓缩采用美国Millipore公司疏水性微孔PVDF平板膜,膜孔径 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ (厂家提供)。

分光光度计,美国HACH公司DR/4000U;pH/离子活度计,Orion公司SA-720;数显定时蠕动泵,上海青浦沪西仪器厂D100C型;电导率仪,HACH公司CO150。

1.2 高浓度、高 Al_b 含量聚合氯化铝溶液的制备

实验中首先采用化学合成法制备低浓度、高 Al_b 含量的聚合氯化铝溶液,向2 L的三口烧瓶中加入170 mL浓度为 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 AlCl_3 溶液,用680 mL浓度为 $0.6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的NaOH溶液作碱化剂,在 $72\text{ }^\circ\text{C}$ 时以 $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度加入 AlCl_3 水溶液中,使其达到预定的碱化度,继续反应20 min,制得总铝浓度 $\text{Al}_T=0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, Al_b 含量约为86%的聚合氯化铝溶液。

然后将合成的低浓度、高 Al_b 含量的聚合氯化铝溶液进行膜蒸馏浓缩实验,取3 000 mL的溶液加入膜蒸馏装置的料液侧5 L的细口瓶中,通过恒温水浴控制温度为预定的温度。膜两侧采用双泵头蠕动泵控制两侧流速,进行连续循环,直至料液瓶和流道中总剩余PAC体积约为200 mL时,终止循环。同时在膜蒸馏过程中,采用电导率仪实时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。

1.3 Al形态分析表征

采用Al-Ferron逐时配位比色法对铝形态进行

分析鉴定,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,将铝形态划分为 3 类^[29]: Al_a 为单体形态,与 Ferron 瞬时反应部分 (0~1 min); Al_b 为中等聚合形态,与 Ferron 缓慢反应 (1~120 min); Al_c 为大的高分子聚合物及溶胶形态,与 Ferron 反应十分缓慢或基本不反应(>120 min)。

2 结果与讨论

2.1 膜蒸馏(MD)过程中不同浓度所对应的铝形态分布

以 $0.208 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的低浓度高 Al_b 含量的 PAC 进行膜蒸馏浓缩。在膜蒸馏浓缩过程中,维持料液侧温度 $55 \text{ }^{\circ}\text{C}$,馏出液侧温度 $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$,连续循环浓缩至剩余 PAC 总体积约为 200 mL 为止。对膜蒸馏过程中不同阶段的 PAC 溶液进行 Al-Ferron 分析计算,结果如表 1 所示。

表 1 MD 过程中不同浓度聚合氯化铝中铝形态分布

Table 1 Al species distribution of PAC solutions during MD process

$Al_T / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$Al_a / \%$	$Al_b / \%$	$Al_c / \%$	pH
0.208	1.4	86.6	12.0	5.20
0.489	2.3	86.2	11.5	4.66
0.884	2.3	88.1	9.6	4.32
1.613	3.1	87.0	9.9	4.04
2.520	4.5	88.2	7.3	3.61

2.2 稀释倍数对铝形态分布的影响

为了考察稀释时总铝浓度下降对 Al_b 稳定性的影响,将浓缩制得的高浓度聚合氯化铝稀释不同倍数,并于稀释 30 min 后进行 Ferron 分析,结果如表 2 所示。

由表 2 可见,稀释后的总铝浓度由 $2.52 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 降至 $0.13 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Al_a 含量在整个稀释过程中基本不变,溶液中的 Al_b 和 Al_c 含量发生了明显变化。刚开始稀释时, Al_b 由 88.2% 下降至 76.83%,下降比

由表 1 可见,高温快速加碱法制得的初始聚合氯化铝溶胶中 Al_b 百分含量高达 86.6%。随着 MD 过程的进行,总铝浓度逐渐增大,pH 逐渐降低,PAC 溶液的 Al_T 由 $0.208 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 提高到 $2.52 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Al_a 含量略有增加的趋势,但变化较小;同时 Al_c 含量略有下降的趋势,但变化幅度较小; Al_b 含量基本保持不变,能够维持在 86% 以上。预制的低浓度高 Al_b 含量的聚合氯化铝的铝形态分布是得到高浓度高 Al_b 含量的聚铝产品的前提条件,实验结果进一步表明,膜蒸馏浓缩技术可将化学合成的低浓度高 Al_b 含量的聚合氯化铝溶液浓缩制备成具有工业应用价值的高浓度高 Al_b 含量的聚合氯化铝溶液。目前,膜蒸馏浓缩技术具有将工业废热与膜浓缩相结合的应用趋势,而膜蒸馏具有投资低、耐腐蚀、易操作、维护方便等特点。因此,将膜蒸馏技术应用于低浓度高 Al_b 含量的聚合氯化铝溶液浓缩无疑具有极大的应用前景。

较明显,相应地 Al_c 则由 7.3% 提高到 19.08%,增加比较明显;随着稀释倍数的增大, Al_b 含量逐渐降低, Al_c 含量逐渐增大,投加水中的 PAC 水解形态趋于向大分子量的水解聚合形态发展,在 Al_b 向 Al_c 形态转化过程中,一部分可能形成大分子量的铝的水解聚合形态,另一部分可能形成无定型 $Al(OH)_3$ 凝胶物质。但从实验结果可以看出,高浓度聚合铝投加到水中后,在整个稀释过程中 Al_b 含量仍能保持在 70% 以上。

表 2 稀释倍数对聚合氯化铝中铝形态分布的影响

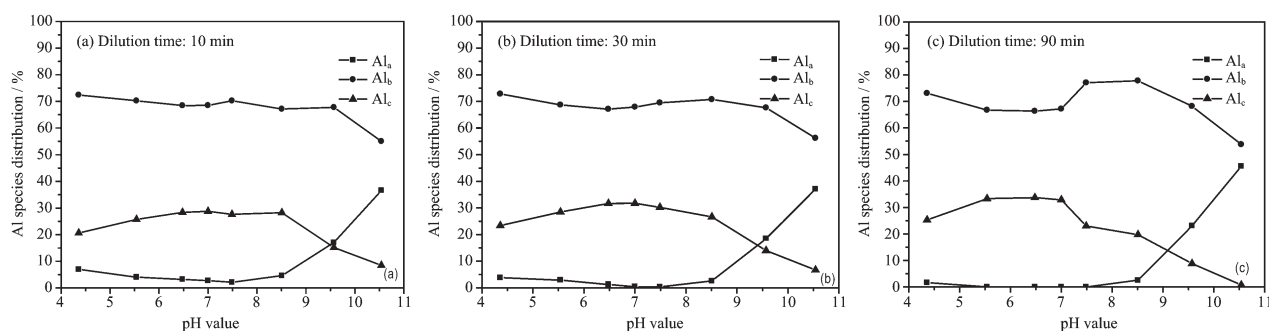
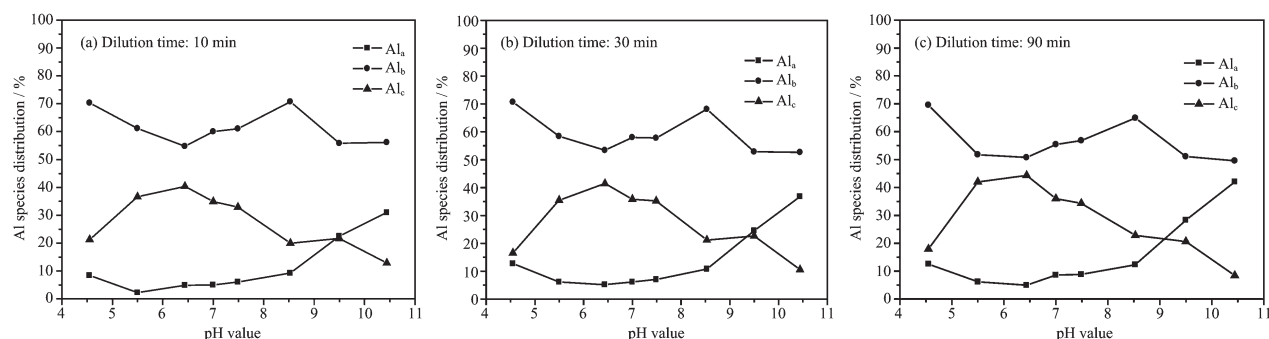
Table 2 Effect of dilution ratio on Al species distribution

Dilution ratio	1	2.3	3	6.5	10.5	19.4
$Al_T / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	2.520	1.095	0.856	0.391	0.241	0.130
$Al_a / \%$	4.50	4.09	3.86	2.97	3.36	3.00
$Al_b / \%$	88.20	76.83	74.12	71.97	70.75	70.15
$Al_c / \%$	7.30	19.08	22.02	25.06	25.89	27.85

2.3 pH 值对聚合氯化铝稀释后铝形态分布的影响

图 1 和图 2 分别为将 $Al_T=0.208 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $Al_T=$

$2.52 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PAC 用浓度为 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaHCO_3 和 NaNO_3 , 不同 pH 值的模拟水样稀释至

图 1 $Al_T=0.208 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ PAC 稀释过程铝水解形态变化Fig.1 Al species distribution in dilution process at $Al_T=0.208 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ PAC图 2 $Al_T=2.52 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ PAC 稀释过程铝水解形态变化Fig.2 Al species distribution in dilution process at $Al_T=2.52 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ PAC

$2.0\times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 然后于稀释后的 10、30、90 min 时取样分析溶液中铝形态分布。由图 1 可见, 在 $\text{pH}<8.5$ 的区间范围内, 稀释后的铝形态分布影响不大, Al_a 、 Al_b 和 Al_c 的含量基本稳定, 能够在较宽的范围内维持高的 Al_b 含量; 在 $\text{pH}>8.5$ 的溶液中, 由于碱性溶解作用, Al_a 含量逐渐增加, Al_b 、 Al_c 含量逐渐减少。由图 2 可见, 高浓度的 PAC 稀释后的铝形态随稀释时间的变化相对有点变化。在 $\text{pH}<6.5$ 的酸性溶液中, Al_b 含量有比较明显的下降, Al_c 含量上升, 而在 $\text{pH}>8.5$ 的碱性溶液中, Al_b 、 Al_c 含量逐渐减少, Al_a 含量逐渐增加。这主要是因为膜蒸馏浓缩过程中 PAC 溶液的 pH 值由 5.2 下降为 3.6, Al_c 形态酸解转化成 Al_b 聚合形态^[9], 而稀释作为浓缩的逆过程, 会导致 Al_c 形态向 Al_b 转化。在 pH 值为 6.5~8.5 的区间内, Al_a 含量有所上升, Al_c 含量不断下降, 溶液中的铝单体形态 90% 以上转化为絮体沉淀物, Al_b 含量有所增加, 由于铝的两性化学特性, pH 值再增大, 溶液中 $Al(OH)_4^-$ 浓度增大, Al_a 含量上升。 Al_b 、 Al_c 含量不断减小。

2.4 稀释时间对聚合氯化铝稀释后铝形态分布的影响

由图 1, 图 2 可见, 2 种 PAC 稀释后的铝形态随

稀释时间的变化很小, 表明聚合铝溶液中的 Al_b 聚合形态在沉淀固相中能够保持较长时间的稳定性。在 $\text{pH}<7$ 的溶液中, 随着 pH 值减小, 由于酸性溶液的稀释作用, 溶液中 Al_a 、 Al_b 的含量略有增大, Al_c 含量略有减小, 但随着稀释时间的延长, Al_a 、 Al_b 的增大值减小, 这主要是因为模拟水样的 pH 值高于絮凝剂本身的 pH 值, 稀释过程对铝形态的影响包括稀释分解和加碱聚合两种相反的作用, 稀释开始时, 稀释分解作用占优势, 但随着稀释时间的延长, 溶液中水解沉淀物难以生成, 但溶液中的铝形态会由于加碱聚合作用而缓慢凝聚长大, 导致 Al_a 、 Al_b 的增大值减小。在 $\text{pH}>7$ 的溶液中, 由于溶液的碱性溶解作用, Al_a 含量随稀释时间的延长而增大。

3 结 论

(1) 本文采用化学合成-膜蒸馏浓缩技术新方法, 制备出 $Al_T=2.52 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 Al_b 含量高于 85% 的高浓度、高 Al_b 含量的聚合氯化铝溶液。

(2) 稀释倍数对 Al_b 含量的变化有一定影响, 稀释刚开始时, Al_b 下降比较明显, 但随着稀释倍数的增大, Al_b 含量降低较为缓慢, 在整个稀释过程中 Al_b 含量仍能保持在 70% 以上。

(3) 2种浓度的高 Al_b 含量的 PAC 在不同 pH 值下表现出较高的化学稳定性, 能在较宽的 pH 值范围内保持较高的 Al_b 含量和较低的 Al_a 含量。

(4) 2种浓度的 PAC 稀释后的铝形态随稀释时间的变化很小, 表明聚合铝溶液中的 Al_b 聚合形态能够保持较长时间的稳定性。

参考文献:

- [1] Edzwald J K. *Water Sci. Technol.*, **1993**,**27**:21~35
- [2] TANG Hong-Xiao(汤鸿霄), LUAN Zhao-Kun(栾兆坤). *Envir. Chem.(Huanjing Huaxue)*, **1997**,**16**(6):497~505
- [3] GAO Bao-Yu(高宝玉), YUE Qin-Yan(岳钦艳), WANG Zhan-Sheng(王占生). *Envir. Chem.(Huanjing Huaxue)*, **2000**,**19**(1):8~12
- [4] Hu C Z, Liu H J, Qu J H. *Envir. Sci. & Tech.*, **2006**,**40**:325~331
- [5] Yan M Q, Wang D S, Yu J F. *Chemosphere*, **2008**,**71**:1665~1673
- [6] Akitt J W, Farthing A. *J. C. S. Dalton Trans.*, **1981**:1617~1623
- [7] ZHOU Wei-Zhi(周维芝), LIU Li-Li(刘莉莉), GAO Bao-Yu(高宝玉). *J. Shandong Univ. (Shandong Daxue Xuebao)*, **2005**,**40**(5):97~101
- [8] Chen Z Y, Liu C J, Luan Z K. *Chin. Sci. Bull.*, **2005**,**50**:2010~2015
- [9] Bottero J Y, Tchoubar D, Cases J M. *Mater. Process*, **1988**:459~479
- [10] Qu J H, Liu H J. *Chemosphere*, **2004**,**55**:5~56
- [11] Gao B Y, Chu Y B, Yue Q Y. *J. Envir. Manag.*, **2005**,**76**:143~147
- [12] Hu C Z, Liu H J, Qu J H. *Colloids and Surfaces A: Physico-chem. Eng. Aspects.*, **2005**,**260**:109~117
- [13] Bi S P, Wang C Y, Cao Q. *Coord. Chem. Revi.*, **2004**,**248**:441~455
- [14] Qian Z S, Feng H, Yang W J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**,**130**(44):14402~14403
- [15] Liu H J, Qu J H, Hu C Z. *Colloids and Surface A: Physico-chem. and Eng. Asp.*, **2003**,**216**:139~147
- [16] JIA Zhi-Jian(贾志谦), HE Fei(何非), LIU Zhong-Zhou(刘忠洲). *Chem. Res. and App. (Huaxue Yanjiu Yu Yingyong)*, **2004**,**16**(2):149~154
- [17] PENG Yue-Lian(彭跃莲), LIU Zhong-Zhou(刘忠洲). *Memb. Sci. Tech.(Mokexue Yu Jishu)*, **2001**,**21**(3):37~41
- [18] ZHAO Hua-Zhang(赵华章), PENG Feng-Xian(彭凤仙), LUAN Zhao-Kun(栾兆坤), et al. *Envir. Chem. (Huanjing Huaxue)*, **2004**,**23**(2):202~207
- [19] Huang L, Wang D S, Tang H X, et al. *Colloids and Surf. A: Physicochem. and Eng. Aspects*, **2006**,**275**(1~3):200~208
- [20] GUO Yu-Jie(郭宇杰), LUAN Zhao-Kun(栾兆坤), FAN Bin(范彬). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(1):63~69
- [21] LUAN Zhao-Kun(栾兆坤). *Thesis for the Doctorate of Research Center for Eco-Environmental Science, CAS*(中国科学院生态环境研究中心博士学位论文). **1997**.
- [22] ZHAO Hua-Zhang(赵华章), YANG Hong-Wei(杨宏伟), JIANG Zhan-Peng(蒋展鹏), et al. *China Envi. Sci.(Zhongguo Huanjing Kexue)*, **2005**,**25**(2):183~187
- [23] GAO Bao-Yu(高宝玉), YUE Qin-Yan(岳钦艳), WANG Zhan-Sheng(王占生). *Envir. Chem. (Huanjing Huaxue)*, **2000**,**19**(1):13~17
- [24] Yan M Q, Wang D S, Qu J H. *J. Coll. and Interface Sci.*, **2007**,**316**:482~489
- [25] CHEN Zhao-Yang(陈朝阳). *Thesis for the Doctorate of Research Center for Eco-Environmental Science, CAS*(中国科学院生态环境研究中心博士学位论文). **2006**.