

聚合氯化铝制备拟薄水铝石及 γ - Al_2O_3 的研究 II ——表面活性剂影响探讨

王园园^{1,2} 赵长伟^{*2} 何劲松² 闫 勇² 张香兰¹ 栾兆坤²

(¹ 中国矿业大学化学与环境工程学院, 北京 100083)

(² 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: 本实验采用自制的聚合氯化铝溶液为原料, 利用溶胶-凝胶法制备拟薄水铝石及其衍生物 γ - Al_2O_3 , 采用 XRD、TEM 和 N_2 吸附法对样品进行表征和分析, 探讨了不同 pH 值、不同合成温度以及不同 pluronic 表面活性剂对产物结构性质的影响。结果表明: 当 pH 值为 8.5 时水合氧化铝以拟薄水铝石为主; 当温度为 70 $^{\circ}\text{C}$ 时制备的产物为拟薄水铝石晶相。随着表面活性剂 L64、L65 和 F68 分子量的增加, 生成的拟薄水铝石及其衍生物 γ - Al_2O_3 的物相结晶度升高, 但产物的晶相没有改变。所制备的拟薄水铝石在 500 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧 6 h 后均得到 γ - Al_2O_3 , 其中表面活性剂为 L65 时扩孔效果最佳, 比表面积、孔容和孔径分别为 231 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、0.28 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 和 4.52 nm。

关键词: 聚合氯化铝; 拟薄水铝石; γ - Al_2O_3 ; pluronic

中图分类号: O614.3+1; TQ426.65

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)02-0302-05

Preparation of Pseudo-boehmite and γ - Al_2O_3 by Polyaluminum Chloride II ——Surfactant Influences

WANG Yuan-Yuan^{1,2} ZHAO Chang-Wei^{*2} HE Jin-Song²

YAN Yong² ZHANG Xiang-Lan¹ LUAN Zhao-Kun²

(¹School of Chemical and Environment Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China)

(²State of Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for

Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, P. O. Box 2871, Beijing 100085, China)

Abstract: Pseudo-boehmite and its derivative γ - Al_2O_3 were prepared from polyaluminum chloride by sol-gel method. The samples were characterized by XRD, TEM and N_2 adsorption-desorption techniques. Effects of pH value, preparation temperature and species of pluronic surfactants on the physical properties of pseudo-boehmite were investigated. Results show that alumina hydrate is mainly pseudo-boehmite prepared at pH value near 8.5 and at temperature value near 70 $^{\circ}\text{C}$. With the increase of pluronic surfactants molecular weight, the degree of crystallinity of pseudo-boehmite and its derivative γ - Al_2O_3 increases. It is proved that phases of products do not change after adding the pluronic surfactants L64, L65 and F68. The γ - Al_2O_3 phases are obtained after 6 hours calcination of the pseudo-boehmite at 500 $^{\circ}\text{C}$. L65 is the most suitable for increasing surface area of γ - Al_2O_3 , surface area of 231 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, pore volume of 0.28 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ and pore size of 4.52 nm was obtained.

Key words: polyaluminum chloride; pseudo-boehmite; γ - Al_2O_3 ; pluronic

收稿日期: 2011-07-15。收修改稿日期: 2011-08-17。

国家自然科学基金(No.21076219)、教育部留学回国人员科研启动基金(No.ITLXHGX2009071702)和环境水质学国家重点实验室专项经费(No.09Y02ESPCR)资助项目。

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

0 引言

拟薄水铝石及其衍生物 γ - Al_2O_3 目前广泛用于催化剂、催化剂载体、分子筛及吸附剂等领域,不同原料和方法制备的拟薄水铝石及其衍生物 γ - Al_2O_3 产物的性能也存在较大差异^[1-3]。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^[4-8]。近年来,聚合氯化铝不仅在絮凝剂领域得到了广泛应用,在催化、无机纳米复合材料、精细化工、地球化学等领域也表现出越来越广泛的应用前景^[9]。之前我们报道了利用聚合氯化铝制备拟薄水铝石粉末的研究^[9-10],为实验方法的可行性提供了实践依据,为拟薄水铝石的制备提供了一种新的原料。实验中发现,表面活性剂对拟薄水铝石的结构及性质影响较为明显,不同的表面活性剂会对产品有不同的影响^[11-13]。因此,在以聚合氯化铝溶液为原料制备拟薄水铝石及其衍生物的过程中,进一步开展 pluronic 表面活性剂对产品性质的影响具有重要的研究价值。

本文在实验室前期工作的基础上,利用实验室自制的聚合氯化铝溶液为原料,采用溶胶-凝胶法制备拟薄水铝石及其衍生物 γ - Al_2O_3 。讨论了 pH 值、成胶温度及不同的 pluronic 表面活性剂种类对所得产物性质的影响,以期对聚合氯化铝制备拟薄水铝石的研究提供一定的理论依据。

1 实验部分

1.1 实验试剂

氯化铝(分析纯,北京化学试剂公司)、氨水(分析纯,北京化学试剂公司)、pluronic 试剂(江苏海安石油化工厂)、聚合氯化铝溶液(PAC,实验室自制),含量如表 1 所示,具体制备方法参见^[14]。

表 1 实验室自制的聚合氯化铝溶液中的物种分布

Table 1 Al species distribution in self-prepared polyaluminum chloride solution

$\text{Al}_T / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{Al}_a / \%$	$\text{Al}_b / \%$	$\text{Al}_c / \%$
0.2	13.0	83.9	3.1

Note: Al_T =Total aluminum species concentration, Al_a : Al monomers concentration, Al_b : Al oligomers and polymers, Al_c : Al colloidal hydroxides concentration.

1.2 实验方法

本实验采用溶胶-凝胶法制备拟薄水铝石及其衍生物,制备方法如下:首先,向 2000 mL 的三口烧

瓶中加入 250 mL 的聚合氯化铝溶液,水浴升温至所需温度;再加入 pluronic 试剂作为表面活性剂,并强烈搅拌;然后用蠕动泵以 $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度缓慢滴加 4% 的氨水溶液,至产生大量白色胶状沉淀,利用 pH 试纸测量。继续在该温度下搅拌 1 h,恒定该温度老化 24 h。最后,将胶体离心洗涤,滤饼在 40°C 烘箱中干燥后,转入马弗炉在 500°C 下焙烧 6 h。

1.3 物性表征

样品物相的分析采用 Shimadzu XRD-6000 型 X 射线粉末衍射仪(XRD),光源采用 $\text{Cu } K\alpha$ 辐射($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$),管电压 40 kV,管电流 30 mA,扫描速度 $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$,扫描范围 $10^\circ \sim 80^\circ$;比表面积、孔容及孔径分布采用 ASAP2000 型比表面孔分布仪进行测定,比表面积和孔容采用吸附等温线计算,孔径分布采用脱附等温线测定;样品的微观形貌采用荷兰 PHILIPS TECNOL 20 型透射电镜进行观察。

2 结果与讨论

2.1 pH 值对合成拟薄水铝石的影响

实验中采用酸法合成水合氧化铝作为晶种来制备拟薄水铝石溶胶,不同 pH 值下,以 pluronic 中的 F68 为表面活性剂合成的拟薄水铝石的 XRD 图,如图 1 所示。

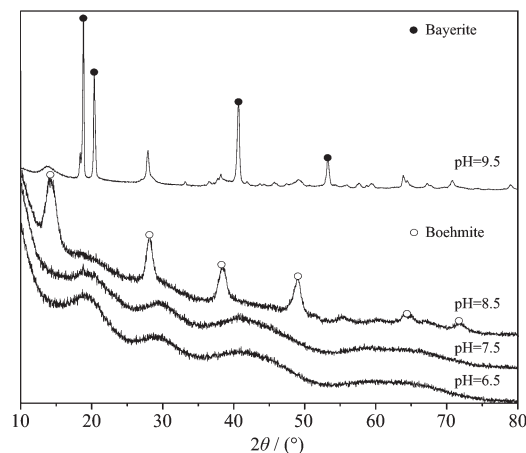


图 1 不同 pH 值下合成拟薄水铝石的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of pseudo-boehmite prepared at different pH values

对不同 pH 值条件下制备样品的 XRD 图进行对比,参照 PDF 标准卡片(No.00-121-1307,01-074-1119),从图 1 中可以看出,当 pH 值为 8.5 时,其衍射图为典型的薄水铝石的 XRD 图,但样品主要衍射峰宽化,并向低角度偏移,初步断定样品为拟薄水铝石,可见 pH=8.5 时形成了结晶度较好的拟薄

水铝石峰。随加碱量的增加,当 pH 值为 9.5 时,生成物为拟薄水铝石和拜耳石的混合物。采用水合氧化铝制备铝溶胶时,杂晶不利于水合氧化铝的胶溶,且由拜耳石制备的产物在低温煅烧时晶型不单一^[15-16]。故将 pH=8.5 定为制备条件的最优 pH 值,该结论与前期文献报道一致^[9]。

2.2 合成温度对拟薄水铝石的影响

制备拟薄水铝石的反应条件中,除 pH 值外,合成温度对于形成拟薄水铝石胶体颗粒的表面化学性质及胶体的稳定性也有一定的影响^[17]。实验中以 pluronic 中的 F68 为表面活性剂合成铝溶胶,考察了不同温度下制备的拟薄水铝石晶相。如图 2 所示。

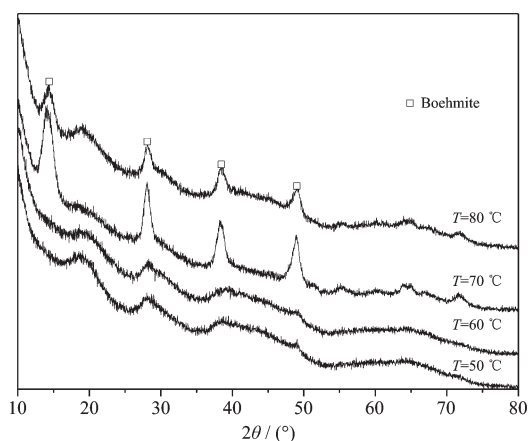


图 2 不同温度下合成拟薄水铝石的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of pseudo-boehmite prepared at different temperature values

对比 PDF 标准卡片(No.00-121-1307),由图 2 可见,当合成温度为 50、60 °C 时,XRD 衍射峰不明显,物相转化不完全,水合氧化铝结晶度差;随温度升高至 70 °C 时,其衍射峰好于低温情况,结晶度提高,样品为拟薄水铝石峰;说明温度对拟薄水铝石胶溶的晶态有较大影响^[17-18];在 80 °C 时,衍射峰与 70 °C 基本一致,但衍射峰宽化。分析原因可能是由于温度对拟薄水铝石凝胶时间和凝胶粘度造成的影响,随温度升高拟薄水铝石分子之间的碰撞、凝聚、长大以致胶凝的几率增大,但当温度高于 80 °C,拟薄水铝石分子之间的作用力降低,从而不利于凝胶的稳定形成^[9],另外,随温度的升高氨水更容易挥发,可能不利于溶胶粒子的稳定形成,而对产物结晶度产生影响^[20-21],故 70 °C 为较佳反应温度。

2.3 表面活性剂对拟薄水铝石及 γ - Al_2O_3 的影响

之前我们主要报道了聚乙二醇表面活性剂对拟薄水铝石的影响^[9],在此基础上,本实验进一步讨

论了具有 PEO-PPO-PEO 结构的 pluronic 三嵌段非离子表面活性剂对拟薄水铝石及其衍生物 γ - Al_2O_3 的影响。

本实验按分子量由小到大选取了 3 种表面活性剂 L64、L65 和 F68,未加表面活性剂和加入 3 种表面活性剂后制备的样品干燥后和在 500 °C 下焙烧后的 XRD 图,如图 3 所示。

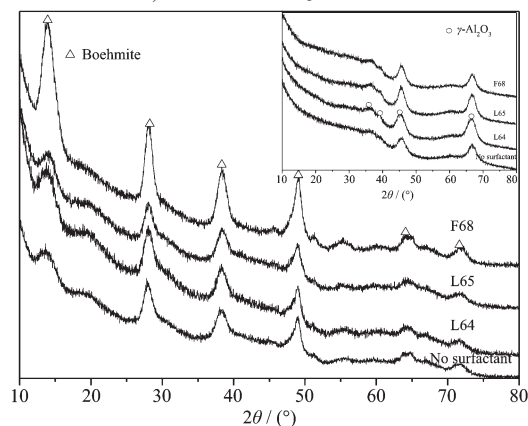


图 3 未加表面活性剂和加入不同 pluronic 试剂的样品在 500 °C 焙烧后的 XRD 图(插图)

Fig.3 XRD patterns of samples with no surfactant and different pluronic reagents at 500 °C calcination temperature (inset)

对比 PDF 标准卡片(No.00-121-1307,00-010-0425),由图 3 可见,干燥后样品为拟薄水铝石相,经 500 °C 焙烧后的样品为 γ - Al_2O_3 相。随分子量增大,生成的拟薄水铝石和 γ - Al_2O_3 的 XRD 峰型逐渐变尖锐,物相结晶度升高。分析原因可能是表面活性剂中的 PEO 结构与氢氧化铝胶粒作用时,诱导了拟薄水铝石晶粒的定向生长^[22-23]。如图 3 所示,加入 3 种表面活性剂后未影响制备的拟薄水铝石及其衍生物 γ - Al_2O_3 的晶相。

为考察经 500 °C 焙烧后样品的孔结构变化,利用 N_2 吸附法对未加入和加入 3 种表面活性剂后制得的样品进行了比表面积测试,如表 2 和图 4 所示。

由图 4 可见, N_2 吸附-脱附等温线出现滞后环,表明该曲线为 Langmuir IV 型,是由于孔结构收缩造成的,对应的孔道均一性较好^[24],加入 3 种表面活性剂后经 500 °C 焙烧后制得的 γ - Al_2O_3 为介孔结构^[25]。随着 3 种 pluronic 表面活性剂分子量的增加,比表面积从 $225 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 先增大到 $231 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 后减小为 $220 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,从吸附-脱附等温线中可见,孔容的规律与之一致。在孔径分布图中,产物最可几孔径相近,而未加表面活性剂所制得的产物孔径较小,但分布

表2 未加表面活性剂和加入不同 pluronic 试剂的样品 500 °C 焙烧后产物的孔结构参数

Table 2 Pore structure parameter of samples prepared by PAC with no surfactant and different pluronic reagents at 500 °C calcination temperature

Pluronic	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore Volume / $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore Size / nm
None	199	0.24	4.0
L64	225	0.21	4.0
L65	231	0.28	4.5
F68	220	0.27	4.3

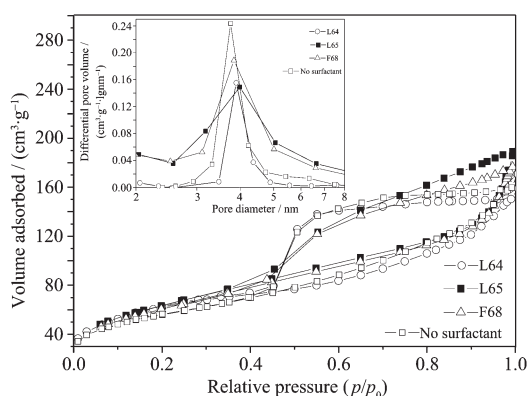


图4 未加表面活性剂和加入不同 pluronic 试剂的样品在 500 °C 焙烧后的 N_2 吸附等温线和孔径分布曲线(插图)

Fig.4 N_2 adsorption-desorption isotherms and pore size distribution (inset) of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ products with no surfactant and different pluronic reagents at 500 °C calcination temperature

集中,加入表面活性剂后,孔径变大,但分布较分散。由表2和图4可知,pluronic 表面活性剂分子量适中的 L65 制得的产物性能较优,但分子量的增加对产物性能影响不明显。以上产物比表面积值均不高,可能与分子内氧的位置和分子结构有关,具有端氧的直链表面活性剂易于进入氧化铝层间^[26],具有支链的表面活性剂相互阻碍影响分子进入,导致最终焙烧后产物比表面积和孔容值不高。

为了观察未加表面活性剂和加入3种表面活性剂后制得的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品的孔道分布情况,对 500 °C 焙烧后的样品进行了透射电镜扫描,如图5所示。

由图5可见, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 形成了短程有序的蠕虫状孔道,孔径分布较均匀,与之前所测试的比表面积结果相一致。由图(c)观察到条形排列孔道,图(b)和图(d)中也可以略微看到该形状的孔道排列,图(a)中

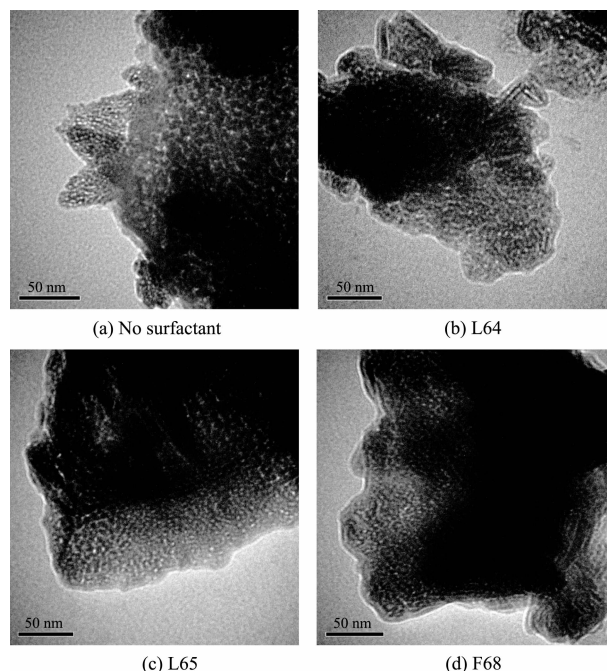


图5 未加入表面活性剂和加入不同 pluronic 试剂的样品在 500 °C 焙烧后所得 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 TEM 图像

Fig.5 TEM images of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ samples with no surfactant and different pluronic reagents at 500 °C calcination temperature

则未观察到,可能是由于未能完全与 Al_6 作用的部分 pluronic 表面活性剂分子发生聚集,形成了 PPO 向内 PEO 向外的胶束^[12,27],经过焙烧后表面活性剂分解后形成了该孔道排列。

3 结论

利用溶胶-凝胶法以自制的聚合氯化铝可以制备出拟薄水铝石及其衍生物 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

不同 pH 值对合成水合氧化铝晶体有很大影响,pH 值在 8.5 附近合成的拟薄水铝石晶相单一,可制备铝溶胶,为制备拟薄水铝石及其衍生物 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的较优 pH 值。

不同合成温度制备的拟薄水铝石产物有较大差异,在 70 °C 附近合成的拟薄水铝石不含杂晶,70 °C 为制备拟薄水铝石及其衍生物 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的较优合成温度。

加入不同 pluronic 的三嵌段非离子表面活性剂对产物性能有一定的影响,所制的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品经 500 °C 焙烧后均为介孔结构、蠕虫状均匀孔道分布,其中加入 L65 后制备的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 产物的比表面积、孔容和孔径结果最佳,对应的比表面积、孔容和孔

径分别为 $231 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $0.28 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 4.52 nm 。

参考文献:

- [1] SHANG Lian-Di(商连弟), WU Huan-Rong(武换荣), ZHANG Yan-Hong(张艳红). *Inorg. Chem Ind. (Wujiyan Gongye)*, **2009**,**41**(12):11-13
- [2] CAI Wei-Quan(蔡卫权), YU Xiao-Feng(余小锋). *Prog. Chem.(Huaxue Jinzhan)*, **2007**,**19**(9):1322-1330
- [3] Cai W Q, Yu X F, Cheng B, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**,**113**(33):14739-14746
- [4] Edzwald J K. *Water Sci. Technol.*, **1993**,**27**:21-35
- [5] TANG Hong-Xiao(汤鸿霄), LUAN Zhao-Kun(栾兆坤). *Environ. Chem.(Huanjing Huaxue)*, **1997**,**16**(6):497-505
- [6] GAO Bao-Yu(高宝玉), YUE Qin-Yan(岳钦艳), WANG Zhan-Sheng(王占生). *Environ. Chem.(Huanjing Huaxue)*, **2000**,**19**(1):8-12
- [7] Hu C Z, Liu H J, Qu J H. *Environ. Sci. Technol.*, **2006**,**40**:325-331
- [8] Yan M Q, Wang D S, Yu J F. *Chemosphere*, **2008**,**71**:1665-1673
- [9] HE Jin-Song(何劲松), ZHAO Chang-Wei(赵长伟), TU Meng-Bo(屠梦波), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(9):1-6
- [10] ZHAO Chang-Wei(赵长伟), HE Jin-Song(何劲松), REN Xiao-Jing(任晓晶), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(3):521-524
- [11] Zhang Z R, Pinnavaia T J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**,**124**:12294-12301
- [12] TANG Jian-Kai(汤建凯), XIE Yu(谢宇), SUN Zhao-Yan(孙招艳), et al. *Chem. J. Chinese Universities(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2010**,**31**(2):383-386
- [13] Cai W Q, Yu J G, Jaroniec M. *J. Mater. Chem.*, **2011**,**21**:9066-9072
- [14] JIA Jian-Jun(贾建军), ZHAO Chang-Wei(赵长伟), ZHANG Jing-Bo(张静波), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(2):345-349
- [15] ZHANG Peng-Yuan(张鹏远), ZHENG Li-Li(郑丽丽), CHEN Jian-Feng(陈建峰). *J. Beijing Univ. Chem. Tech.: Nat. Sci. (Beijing Huagong Daxue Xuebao, Ziran Kexueban)*, **2003**,**2**(30):10-13
- [16] ZHU Hong-Fa(朱洪法). *Catalyst Molding(催化剂成型)*. Beijing: China Petrochemical Press, **1992**:109-166
- [17] ZHANG Jin-Feng(张金凤), LIU Yu-Jian(刘宇健), TIAN Hui-Ping(田辉平). *J. Petro. Univ. (Shiyou Huagong Gaodeng Xuexiao Xuebao)*, **2010**,**23**(2):40-43
- [18] GUO Biao(郭彪), HOU Ji-Rui(侯吉瑞), YU Chun-Lei(于春磊), et al. *J. Petro. Univ. (Shiyou Huagong Gaodeng Xuexiao Xuebao)*, **2009**,**22**(4):38-40
- [19] MA Yan-Hong(马艳红), CHEN Wei(陈玮), SHI Zhi-Rong(史志荣). *Ligh. Meta.(Qingjinshu)*, **2009**,**6**:11-13
- [20] PAN Cheng-Qiang(潘成强), QIAN Jun-Lü(钱君律), WU Yan-Hui(伍艳辉), et al. *Refi. Chem. Indu. (Lianyou Yu Huagong)*, **2004**,**15**(1):21-22
- [21] SUN Lei-Lei(孙雷雷), ZHANG Sheng-Quan(张胜全), ZHANG En-Yu(张恩玉), et al. *Gansu Metal(Gansu Yeyin)*, **2011**,**33**(3):27-29
- [22] Zhu H Y, Riches J D, Barry J C. *Chem. Mater.*, **2002**,**14**(5):2086-2093
- [23] Zhu H Y, Gao X P, Song D Y, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**,**108**(14):4245-4247
- [24] LIU Jian-Hong(刘建红), YANG Ru(杨儒), LIU Jia-Xiang(刘家祥), et al. *Mater. Rev.(Cailiao Daobao)*, **2002**,**16**(9):52-55
- [25] YU Yi-Fu(于一夫), QU Zhi-Qiang(邹志强), Meng Ming(孟明), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(2):223-239
- [26] LI Guo-Yin(李国印), ZHI Jian-Ping(支建平), ZHANG Yu-Lin(张玉林). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(4):563-568
- [27] LIU Xing-Hua(刘兴华), GUO Chen(郭晨), YANG Liang-Rong(杨良嵘), et al. *Chinese J. Proc. Engi. (Guocheng Gongcheng Xuebao)*, **2009**,**9**(3):456-461