

硫酸根对羟基氯化铝羟桥聚合的影响

林森树 何伟光

李卓美

(中山大学化学系)

(中山大学高分子研究所)

陈海华

(广州市冶金综合厂)

摘 要

本文用试铁灵法和 ^{27}Al NMR谱研究了 SO_4^{2-} 对羟基氯化铝羟桥聚合的影响。试铁灵法表明增加 SO_4^{2-} 则球簇离子 $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}(\text{Al}_{13})$ 含量减少,而NMR法进一步说明 Al_{13} 的减少是由于 Al_{13} 中的 AlO_4 被 SO_4^{2-} 所取代而形成新的球簇离子 $[\text{SO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{10+}$ 所造成的。比较两种方法的结果表明 Al_{13} 含量随 SO_4^{2-} 增加而减少的速率与制备聚羟基氯化铝方法密切相关。

关键词 羟基氯化铝, 聚合作用, 硫酸根, 试铁灵法, ^{27}Al NMR

铝离子在水溶液中以 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 的形式存在,当溶液的pH值升高时, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 会水解成水合羟基铝离子,并通过羟桥($-\text{OH}-$)相互间连接起来,产生铝的多种聚合物(PAC)。

60年代,伴繁雄等^[1]提出在PAC聚合时加入 SO_4^{2-} 而得到PACS。他们认为 SO_4^{2-} 的作用是将PAC链状聚离子连接起来使分子量加大,从而提高絮凝效果。我们曾经按此增聚的观点,往PAC中加入 SO_4^{2-} ,结果絮凝能力不但提高甚微,反而制品稍加稀释即水解出现沉淀,显然把 SO_4^{2-} 简单地看作只起增聚作用的观点是值得商榷的。1977年Федотов等人^[2]亦研究过此问题,他们考察的样品在盐基度大于1.4时已胶凝,对工业生产无多大意义。

PAC聚合机理的研究,多采用 ^{27}Al -NMR法^[3]。近期也有文献报道使用试铁灵法^[4]。两种方法都发现 $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}(\text{Al}_{13})$ 是PAC溶液的主要有效成分。但将此两法用于研究PACS的聚合却没有先例,本文采用这些方法,着重研究

本文1989年1月11日收到

SO_4^{2-} 对 Al_{13} 形成的影响, 以期了解 SO_4^{2-} 在提高絮凝效果中所起的作用。

1 实验

1.1 ^{27}Al NMR法

1.1.1 样品制备 在室温搅拌条件下往 1 mol/L 的 AlCl_3 溶液中加入 Na_2SO_4 , 使试样的 Al/SO_4 摩尔比值落在 5~20 的范围内, 然后往试样中加 Na_2CO_3 , 调节盐基度(τ) 等于 2.0。

1.1.2 样品测定 ^{27}Al NMR 谱用 FX-90Q 核磁共振仪测定, 观察频率 23.29 MHz, 观察道偏置 58.85 kHz, 重复时间 1~5 s, 累加次数 17~200 次, 谱宽 2500 Hz, 测试温度 80°C, 铝离子浓度均为 1 mol/L。

1.2 试铁灵络合反应动力学光谱法

1.2.1 样品制备 样品制备与 ^{27}Al NMR 法基本相同, 但加入适量铝酸钠代替大部分的 Na_2CO_3 (目的在模拟生产实际条件)。因为 Al/SO_4 比值小于 10 时, 样品会胶凝, 所以, Al/SO_4 取值范围为 10~20。 τ 控制在 1.9。

1.2.2 样品测定 试铁灵法测定是在 752 型紫外光栅分光光度计上进行。在 pH 为 5.00 ± 0.05 的醋酸铵缓冲液 (20 ml) 中, 加入 4 ml 试铁灵水溶液 (0.1%), 在电磁搅拌下再加入试样。被测体系铝离子浓度为 1.0×10^{-4} mol/L, 所用的石英样品池厚度 1 cm, 测试温度 25°C, 测试波长 370 nm。在 100 min 内, 定时取样分析。

2 结果与讨论

2.1 试铁灵法结果

图 1 为试铁灵反应曲线。对图中的曲线按试铁灵法^[4]处理, 得不同样品所含 Al_{mono} 、 Al_{13} 、 Al_{poly} 中铝的百分含量, 结果列在表 1。

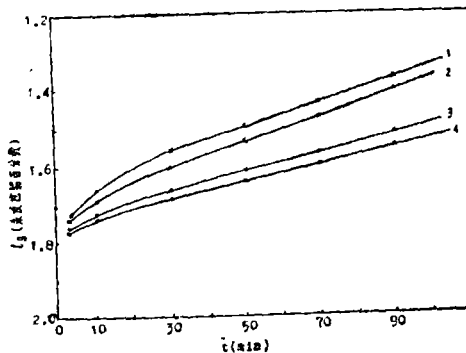


图1 试铁灵法测定 PACS 溶液的实验结果
Fig. 1 Experimental results for the analysis of PACS solutions with the ferron method
 Al/SO_4 : 1. 2.0, 2. 1.6, 3. 1.3, 4. 1.0

表1 硫酸根含量对铝离子聚合影响

Tab. 1 Effect of SO_4^{2-} on the polymerization of Al ions

Al/ SO_4	10	13	16	20
Al% in Alpoly	57	54	49	45
Al% in Al_{13}	6	7	10	13
Al_{mono} %	37	39	41	42

从表1可见,随着 SO_4^{2-} 含量增加(即Al/ SO_4 比值降低), Al_{13} 的铝含量减少。 Al_{13} 离子是PAC中的活性组分,由于其电荷数高达7+,对絮凝能力贡献显著。试铁灵法的结果却显示,增加 SO_4^{2-} 则 Al_{13} 含量减少,按理絮凝能力也应随之下降,但实验证明,PACS的絮凝能力显著高于PAC,为解释这个矛盾,采用 ^{27}Al NMR法进一步考察 PACS 溶液中的组成。

2.2 ^{27}Al NMR法结果

Al/ SO_4 比值不同的4个样品的 ^{27}Al NMR谱图见图2。图中62.5ppm处的峰为 Al_{13} 球簇聚离子中的 AlO_4 核磁共振峰,0 ppm处为 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 单体铝离子的共振峰^[6]。关于 Al_{13} 球簇离子的结构,X-射线小角衍射法测定^[6]证明是以 AlO_4 四面体为中心,12个八面体 AlO_6 通过共棱结合,环绕在 AlO_4 周围而形成的对称球簇络合大离子。

从图2可见,当 SO_4^{2-} 含量逐渐增加时(即Al/ SO_4 比值降低), AlO_4 吸收峰减弱,表明 Al_{13} 组分含量减少,这与试铁灵法结果相吻合。 ^{27}Al NMR法结果证明 Al_{13} 的减少可能是由于作为聚集中心的 AlO_4 被 SO_4^{2-} 逐步替代所引起的。 SO_4^{2-} 之所以能起到 AlO_4 类似的作用,可能与 AlO_4 和 SO_4^{2-} 结构上相似有关。它们都是正四面体,Al—O键长约1.7 Å, S—O键长约1.5 Å, SO_4^{2-} 的体积比 AlO_4 小,它完全可能占据 Al_{13} 的 AlO_4 的位置,形成新的对称球簇聚离子 $[\text{SO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{10+}$,其结构模型可根据 Al_{13} 的晶体结构以图3表示。

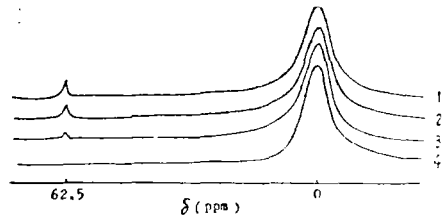


图2 不同Al/ SO_4 比值的样品的 ^{27}Al NMR谱图

Fig. 2 ^{27}Al NMR spectra for samples of various Al/ SO_4 Al/ SO_4 : 1. 20, 2. 15, 3. 10, 4. 5

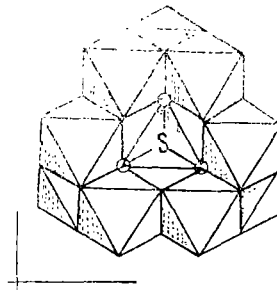


图3 $[\text{SO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{10+}$ 结构
Fig. 3 The structure of $[\text{SO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{10+}$

当然, SO_4^{2-} 也可通过氢键, 把PAC分子连接起来增大分子量。但氢键毕竟是很弱的键, 通过这种机制去提高絮凝能力不可能是主要因素。我们认为, 加入 SO_4^{2-} , 消失了的那部分 Al_{13} 由新的聚离子 $[\text{SO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{10+}$ 取而代之, 由于聚离子的价数由7+增加到10+, 必然导致絮凝能力大大提高。

2.3 试铁灵法与 ^{27}Al NMR法结果比较

根据图2中0 ppm和62.5 ppm核磁共振峰的峰高, 可计算不同 Al/SO_4 比值的样品中 $\text{Al}_{13}/\text{Al}_{\text{mono}}$ 的摩尔比。由于不同样品的0 ppm的峰高基本不变, 所以 $\text{Al}_{13}/\text{Al}_{\text{mono}}$ 摩尔比可以作为样品生成 Al_{13} 趋向强弱的一种量度。把 $\text{Al}_{13}/\text{Al}_{\text{mono}}$ 值对 Al/SO_4 作图得图4的曲线1。同理, 把表1(试铁灵法的结果)中 $(\text{Al}\% \text{ in } \text{Al}_{13})/13$ 除以同一样品的 $\text{Al}_{\text{mono}}\%$ 可得到试铁灵法各样品的 $\text{Al}_{13}/\text{Al}_{\text{mono}}$ 摩尔比。把此摩尔比对 Al/SO_4 作图得图4的曲线2。

当 SO_4^{2-} 减少时 (Al/SO_4 增大), 有利于 Al_{13} 的生成, 这在上边已讨论过。但现在图4进一步表明, 两曲线的变化速率相差甚远。这种差异不是由分析方法不同引起的^[4], 而是由于样品制备方法不同所造成。NMR法样品是单用碳酸钠作中和剂, 而试铁灵法样品主要是用铝酸钠作中和剂, 尽管两种制法所得的样品盐基度基本相同, 但硫酸根的影响对前者比对后者强烈得多。由此表明 SO_4^{2-} 对羟基氯化铝羟桥聚合的影响与PACS的制备方法本身关系很大。

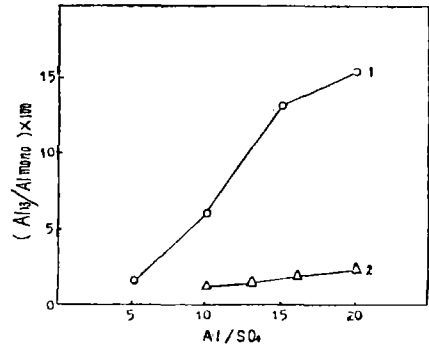


图4 Al/SO_4 比值对 Al_{13} 形成的影响
Fig. 4 Influence of Al/SO_4 on the formation of Al_{13}
1. ^{27}Al NMR method,
2. ferron method

参 考 文 献

- [1] 伴繁雄等, 水道协会杂志(日), 404 (1968), 18
- [2] Федотов М А et al., изв. АН. СССР, сер. Хим. 1979, 2647
- [3] Akitt J W et al., J. C. S., Dalton, 1981, 1606~1628
- [4] Schönherr S, Z. Anorg. Allg. Chem., 502 (1983), 113
- [5] Akitt J W et al., J. Magn. Reson., 44 (1981), 584
- [6] Johansson G et al., Acta Chem. Scand., 14 (1960), 3, 769

Effect of Sulfate Ions on the Olation Polymerization of Hydroxyaluminum Chloride

Lin Senshu He Weiguang Li Zhuomei Chen Haihua*

Abstract

In this paper, the ferron method and ^{27}Al NMR spectroscopy were used to investigate the effect of SO_4^{2-} on the olation polymerization of hydroxyaluminum chloride. The ferron method shows that the content of $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}(\text{Al}_{13})$ decreases with increasing SO_4^{2-} while ^{27}Al NMR spectra demonstrate further that the decrease of Al_{13} is due to the substitution of AlO_4 in the spherical cluster polyion Al_{13} by SO_4^{2-} , resulting in a new cluster polyion $[\text{SO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{10+}$. In comparison of the results of these two methods it was found that the rate of decrease of Al_{13} with the increase of SO_4^{2-} is related closely to the method of preparation of polyhydroxyaluminum chloride.

Keywords hydroxyaluminum chloride, polymerization, sulfate ion, ferron method, ^{27}Al NMR

• Department of Chemistry