

高效净水剂——聚氯化铝制造方法探讨

邸尚志

(地矿部西安地质矿产研究所, 西安, 710054)

张润梅

(西安市明德卫生化学品开发公司, 西安, 710061)

摘要 本文通过对氯化铝水解进行分析, 探讨了聚氯化铝的形成机理, 进而对聚氯化铝制造方法进行分类和分述。

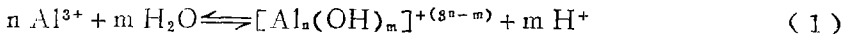
关键词 聚氯化铝 氯化铝 水解 净水剂

聚氯化铝是一种无机高分子化合物, 化学通式为: $[Al_2(OH)_nCl_{6-n}]_m$, 式中 $1 \leq n \leq 5$, 其中 $\frac{n}{6} \times 100\%$ 称为碱化度, 工业品碱化度一般控制在 45%—80% 之间; m 称为聚合度, m 值一般小于 10。聚氯化铝广泛用于生活饮用水, 工业用水和生产、生活废水的净化处理, 是目前国内外公认的一种新型高效无机净水剂。

1 氯化铝的水解和聚氯化铝的形成

聚氯化铝自本世纪初在实验室问世以来, 经历了 70 余年的探索, 特别是近 20 年来, 已开发出许多合成方法。对目前所有聚氯化铝生产方法进行剖析, 无论那种方法, 都有这样一个过程: 含铝原料 $\xrightarrow{①}$ 氯化铝 $\xrightarrow{②}$ 聚氯化铝。这一过程包括了两个阶段, 即氯化铝的生成与氯化铝的转化。由于含铝原料化学活性不同, 有些制造方法两阶段截然分开, 如热分解法, 外加剂中和法等; 有些制造方法则不很明显, 如铝灰酸溶“一步法”, 但若从聚氯化铝的形成机理上分析, 它们仍然是上述两个阶段的综合。第一阶段涉及的反应较为简单, 本文不作讨论, 重点探讨第二阶段, 即氯化铝的水解与聚氯化铝的形成。

氯化铝是一种强酸弱碱盐, 在水中可水解产生一系列水解产物:



氯化铝的水解, 使溶液显酸性。式(1)中不同的 m 、 n 取值, 便可得不同的水解产物。水解的程度可用水解度表示:

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{K_b \cdot C}} \quad (2)$$

式中: h —— 水解度;

K_w —— 水的离子积;

K_b —— 盐的电离常数;

C —— 盐的摩尔浓度。

收稿日期: 1993—09—12

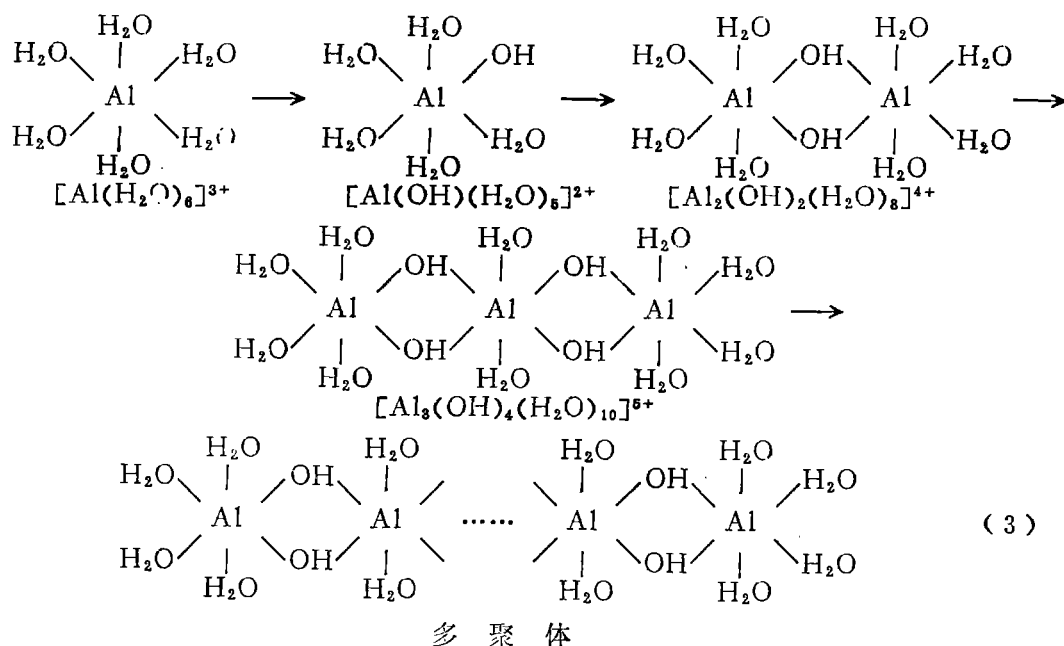
第一作者简介: 邸尚志, 男, 28岁, 1984年毕业于陕西省化工学校, 工程师, 现从事光谱分析。

影响水解的因素有内因和外因，氯化铝溶液中铝离子与水中 OH⁻ 离子结合形成水合铝离子的倾向是氯化铝水解的内因；影响水解的外因有氯化铝的浓度、温度和溶液的酸度。由水解度计算公式可知：当温度一定时，水的离子积 K_w 和电离常数 K_a 均为常数，故氯化铝的水解度 h 与其浓度 C 的平方根成反比，即减小氯化铝的浓度，有利于氯化铝的水解。

盐的水解是酸碱中和的逆反应，酸碱中和是放热反应，所以盐的水解是吸热反应，故升高温度，对氯化铝的水解有利。酸度对氯化铝水解的影响，可由水解反应看出：酸度愈小，水解程度愈深，水解度增大。

氯化铝的水解程度不同，水解产物亦不相同。尽管聚氯化铝的应用及其溶液的特性研究已 70 余年，但对不同条件下氯化铝水解产物的组成、结构至今远未明了。由于对氯化铝水解产物的组成和结构认识的不一致，在聚氯化铝的形成机理上，产生了两种观点：一种是线性聚合观点，另一种则为体型聚合观点。

线性聚合观点^[1]认为：氯化铝的水解，首先生成水合三价铝离子 [Al(OH₂)₆]³⁺，随着水解程度的加深，水合三价铝离子八面体通过羟桥 (Al—O—Al) 聚合成线型多聚体。形成过程可表示为：



多聚体与相应的氯离子缩聚成为聚氯化铝。

体型聚合观点^[1]则认为：氯化铝水解形成的聚氯化铝溶液中起码存在着有平衡关系的四种阳离子，即单聚体铝 [Al(H₂O)₆]³⁺、二聚体铝 [Al₂(OH)₂(H₂O)₈]⁴⁺、体型十三聚铝 [AlO₄Al₁₂(OH)₂₄(H₂O)₁₂]⁷⁺ 和尚未确定结构的三维团粒。体型十三聚铝是周围有十二个六配位铝 (AlO₆)，中心包着一个四配位铝 (AlO₄) 的球形簇状络合离子，是起絮凝作用的主要活性物质。

我国学者林树森等^[1]用²⁷Al核磁共振谱对经20天室温熟化的碱化度为66.6%的聚氯化铝研究,证实了体型十三聚铝的存在。同时还发现可能是亚稳中间体的体型三聚铝 $[Al_3(OH)_4(H_2O)_9]^{5+}$ 和十二聚铝 $[Al_{12}(OH)_{28}(H_2O)_{12}]^{8+}$ 的存在。这为体型聚合观点提供了实验依据。

无论是线性聚合观点,还是体型聚合观点都认为,在聚氯化铝溶液中,存在着许多种水解程度不同的离子,这些离子受酸度、温度、浓度等因素的影响,呈平衡状态存在。水解程度不同,溶液中铝离子的存在状态有差异,净水效果也有区别。控制适当的水解条件,便可制得净水效果好的聚氯化铝溶液。

2 提高碱化度的途径及制造方法分类

从氯化铝的水解和聚氯化铝的形成分析可知,促进氯化铝水解,提高碱化度的途径主要有3种:①降低氯化铝的浓度;②提高水解温度;③降低体系酸度。降低氯化铝浓度,促进了水解反应的进行,降低浓度的同时,溶液的酸度也随之降低,在一定程度上可提高碱化度。但单纯通过降低浓度的办法提高碱化度是非常有限的。当溶液浓缩时,需消耗大量的热量。经济上不合算。提高温度可促进水解反应向正方向进行,对提高碱化度非常有利。但若氯化铝的水解反应自始至终是在密闭的条件下进行,体系中又没有一种能降低酸度的物质存在(如活性相对较高的含铝原料),那么提高温度也是徒劳的。当体系的温度降低时,随着逆反应的进行,碱化度又随之降低。因此在密闭的条件下加热氯化铝溶液,当体系中没有能够降低体系酸度的物质存在时,不可能制得合乎标准要求的聚氯化铝溶液。

将氯化铝溶液在大气中加热沸腾,使溶液中氯化氢跑出,也可促进水解的进行。随着加热时间的延长,大量的水蒸汽和氯化氢气体一起从体系中逸出,体系中氧化铝浓度增大,沸点上升,碱化度也随之提高。这种提高碱化度的方法称为湿式热分解法。

将结晶氯化铝直接加热,在较高的温度下,驱赶走部分氯化氢,也可直接制得一定碱化度的聚氯化铝。此种方法称为干式热分解法。这一方法可视为在加热的条件下,氯化铝与配位水发生的水解反应。

采用一些碱性物质投加到氯化铝溶液中,中和掉体系中游离酸,促进水解反应进行,这是提高碱化度最有效的方法之一。此类方法称为中和法。

将氯化铝溶液中部分氯离子用氢氧根离子替代,或将其连同氢离子一起从体系中移出,也可降低酸度,提高碱化度。此类方法称为离子转移法。

综上所述,按提高碱化度途径的不同,聚氯化铝的制造方法可分为3大类:①中和法;②热分解法;③离子转移法。

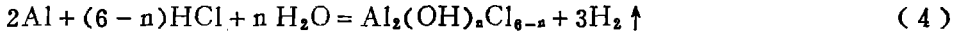
2.1 中和法制造聚氯化铝

中和法制造聚氯化铝包括了自身中和法和外加剂中和法两种。

2.1.1 自身中和法(一步法) 一些含铝原料,如铝灰,与酸反应活性极高,设计好反应原料配比,能一步反应制得聚氯化铝。这类方法无须添加任何其他助剂,靠含铝原料自身的活性,中和掉氯化铝水解产生的盐酸而形成聚氯化铝。因此这类方法被称为自身中和法,也

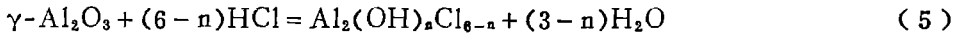
称一步法。自身中和法生产聚氯化铝的原料有：单质金属铝、铝灰、凝胶氢氧化铝、铝酸盐等。

金属铝直接和盐酸反应，控制铝氯摩尔比值，便可直接制得聚氯化铝，反应为：



由于金属铝原料昂贵，制造成本太高，此方法只有实验室意义，工业价值不大。目前国内部分生产厂以机械切削废铝屑为原料的生产方法，属于此类反应。

铝灰酸溶一步法工艺，部分属反应(4)，主要则发生下述反应：

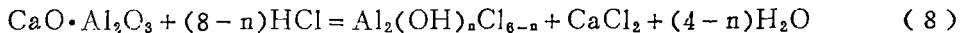
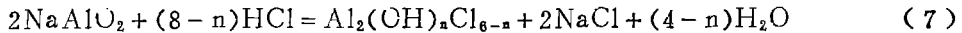


各种铝盐加碱性物质或铝酸盐低温碳酸化得到的新鲜凝胶氢氧化铝也能和盐酸反应，一步制得合格的聚氯化铝：



此类方法称为凝胶氢氧化铝法，制得的产品杂质少、质量高。

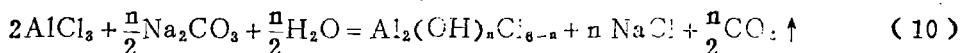
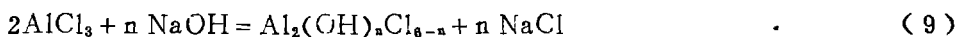
结晶氢氧化铝与酸反应活性较差，远不如凝胶氢氧化铝。经脱水活化处理或在加压高温条件下，结晶氢氧化铝和盐酸反应，也能直接制得聚氯化铝。反应同(6)式，但条件苛刻。铝酸盐类物质亦能和盐酸反应，直接制得聚氯化铝：

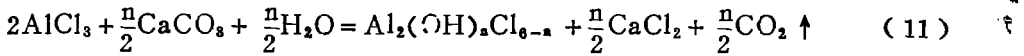


从式(7)和(8)可以看出，反应消耗了大量的盐酸，生成杂质氯化钠和氯化钙，对生产成本和产品质量均不利。如果将反应得到的液体浓缩到氧化铝含量14%—18%，再冷却至室温，大部分氯化钙和氯化钠将得到结晶分离。此方法能减少产品杂质含量，但不能降低酸耗。

上述这些原料，均具有较高的化学活性。从宏观上看，它们与盐酸反应一步制得聚氯化铝。但若从微观机理上分析，它们还是先生成氯化铝，然后靠自身的活性，消耗中和掉氯化铝水解产生的盐酸，使反应体系pH值升高，酸度降低，再形成聚氯化品。这类方法，一般工艺流程较短、操作控制容易、设备少、投资省见效快，产品质量和成本与原料关系很大。采用价廉易得、化学反应活性高的含铝原料一步法生产聚氯化铝，是聚氯化铝技术开发的一个方向。

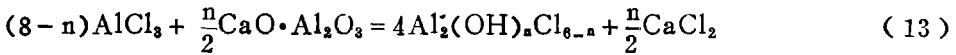
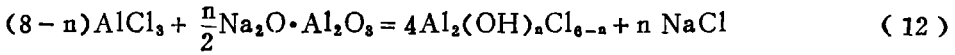
2.1.2 外加剂中和法^[2] 许多含铝原料，尤其是矿物原料，由于化学活性较差，从工艺过程、操作条件、生产成本等方面考虑，只能让其先生成三氯化铝或低碱化度(小于40%)的聚氯化铝，然后再加入氢氧化钠、纯碱、石灰、石灰石、铝酸盐等碱性物质，提高溶液pH值，促进氯化铝水解。不同的添加量，可得到不同碱化度的聚氯化铝，直至生成合格的产品。此类方法称为外加剂中和法。外加剂中和法由于采用了价廉易得的含铝矿物原料，操作条件又不苛刻，技术成熟，因此为许多厂家所采用。在氯化铝溶液中投加烧碱、石灰石、纯碱化学反应为：





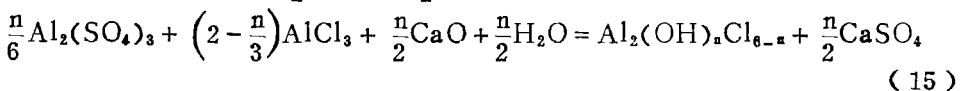
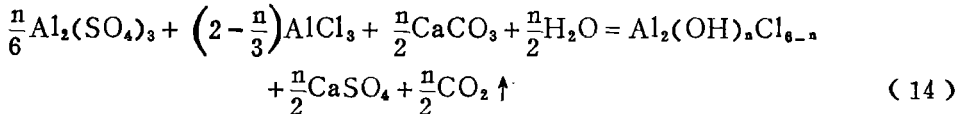
上述这些反应,均消耗大量碱性物质并生成杂质氯化钠和氯化钙。尽管可通过浓缩结晶的方法将大部分杂质脱掉,但不能降低原材料消耗。

改用添加铝酸盐的方法,可降低 $\frac{3}{4}$ 杂质的含量,并提高了氯离子的利用率,反应为:

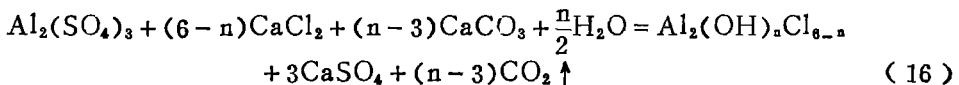


为了彻底降低杂质含量,可先将铝盐如氯化铝中和成凝胶氢氧化铝,再将凝胶溶于三氯化铝中,这样制得的产品纯度高,质量好。但该方法生产流程较长,工艺较为复杂。

硫酸盐沉淀法也属外加剂中和法,该方法是以硫酸铝和氯化铝为原料,添加石灰或石灰石,使硫酸根与钙离子以硫酸钙的形式沉淀下来,从而制得一定碱化度的聚氯化铝溶液,反应为:



硫酸铝和氯化铝的混合液可通过多种途径得到,如将氯化铝和硫酸铝按比例在水中混合;盐酸和硫酸混合酸浸取含铝原料;硫酸铝和氯化钙复分解反应等。国内部分厂家,将氯化钙和石灰石添加至硫酸铝溶液中,也可制得聚氯化铝:



该方法不消耗盐酸,氯离子来源于氨碱厂废液氯化钙,这是其优点。缺点是石膏生成量大,固液分离负荷重。

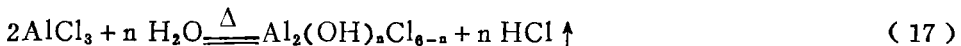
外加剂中和法,一般操作简单,碱化度易于控制,在含铝矿物原料制造聚氯化铝生产中应用较为广泛。它的发展方向在于简化流程,纯化产品,降低原材料消耗。

2.2 热分解法制造聚氯化铝

三氯化铝在加热的条件下,分解放出氯化氢,当温度超过 450°C 以上时,最终分解生成氧化铝和氯化氢。如果适当控制分解温度和分解时间,便可得到一系列介于三氯化铝和氧化铝之间的产物,这些产物即为不同碱化度的聚氯化铝。

热分解法按分解时状态不同,分为湿式热分解和干式热分解两种。

湿式热分解是将氯化铝或低碱化度的聚氯化铝溶液在蒸发器内,加热浓缩、驱赶出部分氯化氢:



随着加热时间的延长,溶液中氧化铝浓度不断提高,沸点也随之增大,即热分解温度提高。分解温度与溶液碱化度的关系见表1。湿式热分解受分解温度的限制,成品的碱化度一

般小于 50%，分解效率也很低。

干式热分解法是将结晶氯化铝加热，控制分解温度和分解时间，便能得到合乎标准要求的聚氯化铝产品。

结晶氯化铝在加热过程中主要发生的分解反应为：

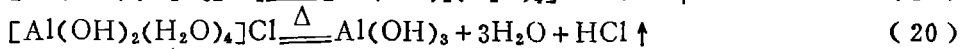
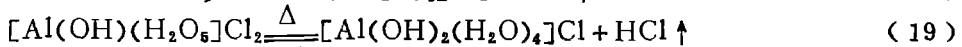
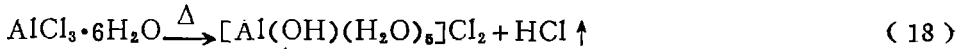


表 1 分解温度与产品碱化度关系

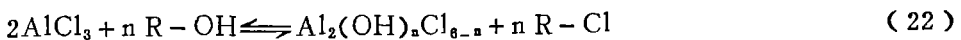
分解温度(°C)	碱化度(%)
122	8.0
124	16.5
126	21.3
128	29.7
130	33.4
132	37.5
135	42.3

干式热分解按分解设备不同有沸腾炉热分解和回转窑热分解两种方法，无论那种方法，都包括了热风系统、分解系统、上料系统、出料系统以及酸回收系统。干式热分解法生产聚氯化铝，适用于大规模工业化连续生产。干式热分解法由于分解温度较高，导致产品溶解性较差。为了克服这一缺点，一般需经过加水加热熟化处理，熟化好的产品溶解性好，混凝力强。

2.3 离子转移法制造聚氯化铝^[3]

将氯化铝水解产生的氯离子用氢氧根离子取代或将氯离子连同氢离子一起从体系中移出也可制得聚氯化铝。这类方法主要有离子交换法和电渗析法。

离子交换法是让氯化铝经过阴离子型交换树脂，使溶液中氯离子和树脂上的氢氧根离子互相交换：



式中 R 代表离子交换树脂的骨架，分子式下面的线条表示固相。氯化铝经离子交换后，降低了酸度，提高了产品的碱化度。控制氯离子与氢氧根交换量，便可得到合乎标准要求的聚氯化铝溶液。交换后的离子交换树脂可用氢氧化钠再生。离子交换法生产聚氯化铝，只有资料介绍，未见工业化报道。在离子交换法的基础上，利用一种含活性离子交换基团的高聚合物薄膜，电渗析法生产聚氯化铝技术应运而生，该离子交换膜具有选择性透过功能，使氯离子和氢离子从体系移出，从而生成聚氯化铝。

3 小结

聚氯化铝以其广谱、无毒、高效而广泛地应用于生活饮用水、工业用水、工业污水的净化处理，是目前水处理行业使用的主要混凝剂。开展聚氯化铝合成机理、合成方法的研究，对提高我国水处理技术水平有重要意义。

在众多的聚氯化铝生产方法中，工业生产中使用最多的是中和法和热分解法。中和法和

· 资料综述 ·

中国宋代金矿开采区*

霍有光

(西安交通大学, 西安, 710049)

摘要 文中介绍的宋代金矿开采区, 主要分布于我国现行政区划的17个省份, 其中山东莱州金矿区、河南小秦岭金矿区, 如今是名扬四海的黄金生产基地。宋代还有一些金矿采区, 产量也相当可观, 现未见找金突破之报道, 但对当前找金、确定后备基地, 具有重要的参考价值。

关键词 宋代 北宋金矿 课金

宋代, 尤其是北宋时期, 曾是我国古代矿冶发展史上一个辉煌时期, 金矿开采引人注目。如今窥探千百年前我国金矿开采地区, 今昔对比, 以史为镜, 不仅有助于总结我国金矿开采史及古今采矿地区变迁, 而且对当前找金、确定后备基地, 具有重要应用价值。

关于宋代的金矿业, 有较多典籍涉及, 如《太平寰宇记》、《元丰九域志》等。本文仅采用《宋会要辑稿》、《宋会要辑稿补编》(辅以《宋史·食货志·阡冶》等), 因为它们汇集了宋仁宗(1023—1063)以后有关宋朝的实录、档案, 其中“坑冶”、“金课”对当时金矿开采记载较详且较全面。同时, 还收录了课金政策及金矿开采类型等资料, 成为了解宋代金矿区黄金产量、金矿赋存状态的重要史实依据。

宋代的课金政策, 奠定于北宋熙宁(1063—1077)、元丰(1078—1085)时期, 称之“熙丰法”, 即采金以十分为率, 纳税二分, 采金者自行支配八分, 故称“二八抽分”。这一政策在绍兴时期(1131—1162)有明确记载: “绍兴七年, 工部言: ‘台州黄岩县(治今浙江

* 国家自然科学基金资助项目的部分研究内容。

收稿日期: 1993—10—25

作者简介: 霍有光, 男, 1950年生, 1976年毕业于兰州大学地质地理系, 长期从事矿冶科技史研究, 已发表学术论文40余篇, 现任西安交通大学自然辩证法教研室副教授。

热分解法虽各有千秋, 由于中和法(特别是自身中和法)在投资、成本、环保等方面占有明显优势, 使其成为目前聚氯乙烯生产的主要方法。

聚氯乙烯欲在众多的凝胶剂中保持优势, 必须在简化流程、降低投资、降低成本、提高产品质量方面继续深入研究, 只有这样, 才能在激烈的市场竞争中, 得到生存和发展。

参 考 文 献

- 1 林森树、何伟光、李卓美. 水处理技术. 1991, 17(3)
- 2 邱尚志. 矿产开发报. 1992, 385—394期
- 3 李润生编. 水处理新药剂——碱式氯化铝. 北京: 中国建筑出版社, 1981
- 4 Akitt J.W. and Farthing A.J. Chem Soc Dalton Trans. 1981, 1617