

化工分析与测试

含钙聚合氯化铝铁产品物相组成与稳定性关系

章兴华¹, 龚国洪², 刘世荣², 雷平³

(1. 成都理工大学地球科学学院, 四川成都 610059; 2. 中科院贵阳地化所; 3. 贵州师范大学理化测试中心)

摘要:用 X 光粉晶衍射分析技术配合扫描电镜(带点能谱)对以矾土水泥和硫酸厂红尘为原料生产的聚合氯化铝铁的结构进行表征,发现产物中明显存在两相:无定型的铝铁共聚物(PAFC)和铝、铁、钙氢氧化物(氧化物)微晶。通过对原料、盐酸浸出液及其合成产物、浸出液残渣的 X 衍射分析比较,提出了含钙聚合氯化铝铁中结晶相的结构主要为铝取代 $\text{Ca}_4\text{Fe}_9\text{O}_{17}$, 铁取代 $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ 及 $\text{CaAl}_2\text{Fe}_4\text{O}_{10}$, $\text{Ca}_2(\text{Al},\text{Fe})_2\text{O}_5$ 。这些细微结晶相的存在大大降低了溶液中 $\text{Fe}(\text{II})$ 和 $\text{Fe}(\text{III})$ 离子浓度,从而延缓了酸性溶液中 $\beta\text{-FeOOH}$ 的生成,使得高浓度含钙 PAFC 的稳定期得以延长。

关键词: X 光粉晶衍射; 聚合氯化铝铁; $\text{Ca}_4\text{Fe}_9\text{O}_{17}$ **中图分类号:** TQ124.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-4990(2004)05-0053-03

**Relationship between phase composition of calcium - containing
polyaluminum ferric chloride and its stability**

Zhang Xinghua¹, Gong Guohong², Liu Shirong², Lei Ping³

(1. College of Geoscience, Chengdu University of Technology, Sichuan Chengdu 610059, China;

2. Institute of Geochemistry of the Chinese Academy of Science;

3. Physics and Chemistry Analysis Research Center, Guizhou Teachers' University)

Abstract: The morphs of polyaluminum ferric chloride (PAFC) preparation with calcium - containing minerals have been characterized by X - ray diffraction and scanning electron micrograph with energy dispersive spectrometry. There are evidently two phases in PAFC: amorphous hydroxyl polymers of Fe - Al, Ca - Al, Ca - Fe and micro - crystal hydroxide or oxide of Ca - Al, Ca - Fe, Al - Ca - Fe. By comparison of the X - ray diffraction spectra of PAFCCa, calcium - containing minerals, the decomposing liquid in chloride of calcium - containing minerals and non - dissolve matters in chloride solutions, the main morphs in micro - crystal of PAFCCa are put forward: Al substituted for $\text{Ca}_4\text{Fe}_9\text{O}_{17}$ ($4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3$), Fe substituted for $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ ($3\text{CaO} \cdot 2\text{FeOOH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), $\text{CaAl}_2\text{Fe}_4\text{O}_{10}$ ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$), $\text{Ca}_2(\text{Al},\text{Fe})_2\text{O}_5$ ($2\text{CaO} \cdot (\text{Al},\text{Fe})_2\text{O}_3$). There are those micro - crystal morphs what drops greatly the concentration of $\text{Fe}(\text{III})$ and $\text{Fe}(\text{II})$ in PAFCCa and puts off the formation of $\beta\text{-FeOOH}$, as a result, the stable period of calcium - containing polyaluminum ferric chloride can be prolonged.

Key words: X - ray diffraction; polyaluminum ferric chloride; $\text{Ca}_4\text{Fe}_9\text{O}_{17}$

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

D/max 2000 型全自动 X 射线衍射仪, [Cu 靶, 电压 40 kV, 电流 20 mA, 连续扫描, 扫描速度 $6 \sim 8(^{\circ})/\text{min}$, 扫描范围 $2 \sim 60(^{\circ})$] 样品研磨至 $75 \mu\text{m}$ 。KYKY - 1000B 型扫描电镜, 加速电压 25 kV, 样品研磨成粉, 用双面胶贴于铝制样品台上, 镀碳膜。TN5400 型 X 射线能谱仪, 25 kV 下采集能谱。

1.2 样品制备

将矾土水泥经酸溶搅拌浸取, 保温聚合, 冷却分离得溶液 A; 将硫酸厂红尘经酸溶搅拌浸取, 冷却分离得溶液 B; 再将 A, B 两种溶液按一定比例和在一定温度下搅拌共聚得液体 PAFC。该产品为棕黑色稠状液体, 密度 $\rho = 1.23 \text{ kg}/\text{dm}^3$, 碱化度 $B = 43.5\%$, $c(\text{Al} + \text{Fe}) = 2.0 \text{ mol}/\text{L}$, $n(\text{Al})/n(\text{Fe}) = 3:1$ 。三者自然风干后得矾土水泥酸浸出液样, 硫酸厂红尘酸溶浸出液样和本文 PAFC 样。

2 结果与讨论

2.1 结果分析

图 1 是密封保存两年后制备的 PAFC 样品的扫

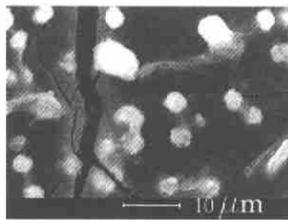


图 1 含钙 PAFC 的扫描电镜照片

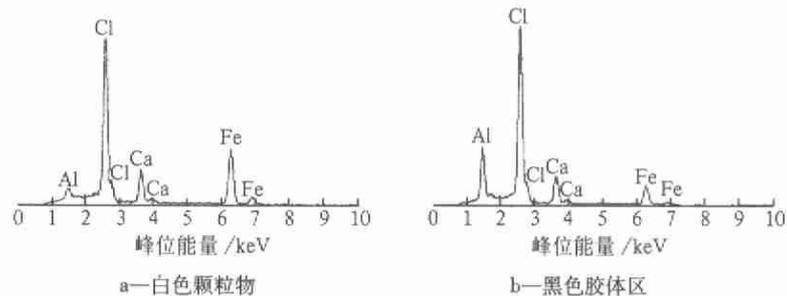


图 2 能谱图

表 1 含钙 PAFC 中白色颗粒结晶区与黑色胶体区元素成分

区域	质量分数/%					n(Al)/n(Fe)
	Al	Si	Cl	Ca	Fe	
白色颗粒区	9.10	—	53.31	12.18	25.4	1 : 2.8
黑色胶体区	27.21	1.63	52.61	10.41	8.15	3.3 : 1

描电镜照片。可以看出:PAFC 明显分为两相,白色颗粒结晶区和黑色胶体区。相应的能谱分析结果见图 2,表 1。

酸浸出液样、矾土水泥酸浸残渣;硫酸厂红尘、硫酸厂红尘盐酸浸出液样、硫酸厂红尘酸浸残渣;PAFC 样品的 X 光衍射图谱。图谱中各样品结构相由计算机检索并以矿物 X 光衍射粉晶鉴定数据加以校正^[1]的结果见表 2。

用 X 射线衍射仪分别做矾土水泥、矾土水泥盐

表 2 X 光衍射图谱中各样品结构相的检索结果

样品	X 光衍射测定数据						结构相
	$d_{max}(A)$	I_{max}/I_0	$d(A)$	I/I_0	$d(A)$	I/I_0	
矾土水泥	2.972 3	100	2.517 0	30	2.402 5	31	CaAl ₂ O ₄
	2.850 1	69	1.753 4	19	3.064 0	19	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇
	2.705 7	27	1.913 3	18	1.560 4	12	CaTiO ₃
	3.509 2	19	2.596 1	14	4.453 5	10	Ca ₃ Al ₁₀ O ₁₈
	4.849 2	19	4.383 8	11	2.167 2	10	Al(OH) ₃
矾土水泥 酸浸出液	3.304 4	100	3.257 0	88	2.312 1	85	AlCl ₃ ·6H ₂ O
	2.312 1	85	2.058 0	73	5.211 3	57	Ca ₃ Al ₂ (OH) ₁₂
	2.840 8	79	3.020 0	73	2.126 9	62	CaCl ₂ ·2H ₂ O
矾土水泥 酸浸残渣	2.161 9	65	3.912 7	63	2.798 5	76	CaCl ₂ ·6H ₂ O
	2.696 2	100	1.908 8	53	1.556 6	31	CaTiO ₃
	7.570 3	84	4.275 2	47	3.055 8	51	CaSO ₄ ·2H ₂ O
	2.689 9	98	2.511 6	100	1.690 9	38	Fe ₂ O ₃
硫酸厂红尘	3.333 6	68	4.242 8	17	1.815 8	7	SiO ₂
	2.088 8	15	2.567 3	10	1.612 2	15	Al ₂ O ₃
	10.132 2	14	4.471 3	17	2.567 3	10	KAl ₂ [(OH) ₂ (Si,Al) ₄ O ₁₀]
	2.511 6	100	2.953 1	22	4.838 7	7	Fe ₃ O ₄
	5.480 3	100	2.128 1	44	4.250 9	17	FeCl ₂ ·2H ₂ O
硫酸厂红尘 酸浸残渣	2.686 8	100	2.506 1	72	1.687 9	39	Fe ₂ O ₃
	3.323 8	79	4.234 8	16	1.814 5	9	SiO ₂
合成产品 PAFC 样	2.079 6	9	2.558 7	13	1.597 9	12	Al ₂ O ₃
	10.040 3	12	4.453 5	22	2.558 7	13	KAl ₂ [(OH) ₂ (Si,Al) ₄ O ₁₀]
	5.115 7	100	4.427 1	31	2.999 6	72	FeCl ₃ ·5H ₂ O
	4.817 8	89	5.440 1	20	3.492 9	25	FeCl ₃ ·2H ₂ O
PAFC 样	3.294 8	78	3.247 7	63	2.310 0	35	AlCl ₃ ·6H ₂ O
	2.801 4	57	5.440 1	20	2.999 6	72	Ca ₄ Fe ₉ O ₁₇
	2.832 5	44	3.055 8	57	2.145 5	24	CaCl ₂ ·2H ₂ O
	6.029 3	41	3.192 9	23	1.940 0	25	FeCl ₃ ·6H ₂ O

续表

样品	X光衍射测定数据						结构相
	$d_{\max}(A)$	I_{\max}/I_0	$d(A)$	I/I_0	$d(A)$	I/I_0	
	2.309 8	35	2.052 7	27	5.115 7	100	$Ca_3Al_2(OH)_{12}$
	2.561 6	33	2.541 9	29	3.192 9	23	$CaAl_2Fe_4O_{10}$
	4.427 1	31	1.700 2	22	5.115 7	100	$Ca_3Fe_2(OH)_{12}$
	2.696 2	22	7.019 5	29	1.819 9	28	$Ca_2(Al,Fe)_2O_5$

注:部分峰有重叠

2.2 讨论

表 2 说明:矾土水泥的主要成分是铝酸钙 $CaAl_2O_4$ 、硅铝酸二钙 $Ca_2Al_2SiO_2$ 、钙钛矿 $CaTiO_3$; 矾土水泥酸浸残渣的主要成分是钙钛矿 $CaTiO_3$ 、石膏 $CaSO_4 \cdot H_2O$ 、少量磁铁矿 Fe_3O_4 和刚玉 Al_2O_3 。矾土水泥盐酸浸出液产物的物相结构主要是非晶质 Al, Fe 羟基络合物, 以及未聚合的三氯化铝 ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$)、二氯化钙 ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$)。由此可知, 矾土水泥中铝酸钙全溶, 硅铝酸二钙大部分溶解, 钙钛矿、磁铁矿和刚玉不溶。

硫酸厂红尘的主要成分是赤铁矿 Fe_2O_3 以及少量磁铁矿 Fe_3O_4 、刚玉 Al_2O_3 、石英 SiO_2 、伊利石 $KAl_2[(OH)_2(Si, Al)_4O_{10}]$ 。硫酸厂红尘酸浸残渣主要成分是赤铁矿 Fe_2O_3 、刚玉 Al_2O_3 、石英 SiO_2 、伊利石 $KAl_2[(OH)_2(Si, Al)_4O_{10}]$ 。硫酸厂红尘盐酸浸出液中主要是二氯化铁 ($FeCl_2 \cdot 2H_2O$)、三氯化铁 ($FeCl_3 \cdot 2H_2O$)。因此, 硫酸厂红尘酸浸后赤铁矿大部分溶解, 磁铁矿全溶, 刚玉、石英、伊利石不溶。

由于碱化度不很高, 合成产物 PAFC 中还有较多未聚合的三氯化铝 ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$)、三氯化铁 ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $FeCl_3 \cdot 2H_2O$); 少量氯化钙 ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$) 和非晶质 Al-Fe 羟基络合物。但结晶相与反应物中的大不相同。主要结晶相有 $Ca_4Fe_9O_{17}$, $Ca_3Al_2(OH)_{12}$; 次要结晶相有 $CaAl_2Fe_4O_{10}$, $Ca_3Fe_2(OH)_{12}$, $Ca_2(Al, Fe)_2O_5$ 。与合成前反应物相比, 产品中既有 PAF(III)C, 也有 PAF(II)-C。由于 PAF(III)C 中 Fe(III) 离子周围的化学环境相同, 而 PAF(II)C 中 Fe(II) 离子周围的空间环境有所差异^[2], 这就使得以含钙矿物生产的 PAFC 产品物相组成更加复杂, 形成的结晶相更多。最明显的特点就是 Ca 分别参与了 Al, Fe 两相的共聚 [$Ca_4Fe_9O_{17}$, $Ca_3Al_2(OH)_{12}$], 甚至形成 Al, Fe, Ca 3 相共聚产物 [$CaAl_2Fe_4O_{10}$, $Ca_2(Al, Fe)_2O_5$]。

在高 $n(Al)/n(Fe)$ 下 Al(III) 对 Fe(III) 的保护作用^[3]的基础上, 在等浓度 Fe, Al 条件下, PAFC 溶液中大量 Ca 离子的存在必然增加这几种阳离子对

OH⁻ 的相互竞争。Ca-Fe, Ca-Fe-Al 共聚物的存在更是使 Fe 转移到微晶相, 相当于减少了溶液中 Fe(III), Fe(II) 离子浓度, 并分散已形成的 Fe 羟基络合物使它们难以形成大的聚合物, 从而阻碍了在盐酸介质条件下 PAFC 中 β -FeOOH 结晶的顺利形成^[4], 可较长时间地保持高浓度 PAFC 溶液的稳定。

3 结语

扫描电镜照片和点能谱分析直观证明: PAFC 明显分为两相, 微结晶中以铁为主, 有部分铝结晶; 非晶相中以铝为主, 部分铁、钙分散其中(红外光谱表明其中铝铁也形成相互取代的羟基络合物); Cl⁻ 均匀分布于两相, 以平衡正电荷。X 光衍射分析证实 Ca 分别参与了 Al, Fe 两相的共聚 [$Ca_4Fe_9O_{17}$, $Ca_3Al_2(OH)_{12}$], 甚至形成 Al, Fe, Ca 3 相共聚产物 [$CaAl_2Fe_4O_{10}$, $Ca_2(Al, Fe)_2O_5$]。通过分析对比提出了在大量聚合铝存在状态下, 高浓度含钙 PAFC 溶液能长期稳定的主要原因除了高 $n(Al)/n(Fe)$ Al(III) 对 Fe(III) 的保护作用外, 还有铝取代 $Ca_4Fe_9O_{17}$ 等相的存在。它们的共同作用大大延缓了酸性溶液中 β -FeOOH 的生成, 保持了高浓度含钙 PAFC 的稳定。

参考文献:

- [1] 张月明. 矿物 X 射线粉晶鉴定手册 [M]. 北京: 科学出版社, 1978. 72, 80
- [2] 吴钧, 周志洁. 聚碱式氯化铝铁的结构及应用研究 [J]. 华东化工学院学报, 1992, 18(1): 119-123
- [3] 章兴华. 聚合氯化铝铁性质及其应用研究 [D]. 成都: 四川大学, 2000
- [4] Atkinson R J. Crystal nucleation and growth in hydralyzing iron (III) chloride solutions [J]. Clays and Clay Minerals, 1977, 25: 49-56

收稿日期: 2004-03-25

作者简介: 章兴华(1954—), 男, 博士生, 中级职称。

联系方式: 0851-5827370