

# Al(Ⅲ)-磷酸盐溶液的水解-沉淀特性研究 ——热力学模型

胡勇有\* 王占生

(清华大学环境工程系, 北京 100084)

汤鸿霄

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

**摘 要** 依据碱滴定实验结果和磷酸根对 Al(Ⅲ)水解-沉淀过程作用机理, 建立了磷酸根存在下 Al(Ⅲ)水解-沉淀过程的简单理想热力学模型。按此模型计算出的 pH-B 曲线与滴定 pH-B 曲线能较好地吻合, 模型在一定程度上揭示了 Al(Ⅲ)-磷酸盐溶液体系中 Al(Ⅲ)水解-沉淀的特性, 并为研究聚磷酸铝奠定了理论基础。

**关键词** 水解 沉淀 碱式磷酸铝 碱化度

本文是新型絮凝剂聚磷酸铝系列研究报导之一, 在磷酸根存在下, Al(Ⅲ)溶液的连续碱滴定实验结果与 De Hek 等所得同样条件下硫酸根存在时 Al(Ⅲ)溶液的连续碱滴定实验结果<sup>[1]</sup>相似, 并显示磷酸根对 Al(Ⅲ)水解-沉淀过程的作用要比硫酸根强烈得多。本文提出了磷酸根参加了 Al(Ⅲ)的水解-沉淀过程的化学反应, 出现了新的反应历程并生成了不同于氢氧化铝的结合有磷酸根的沉淀物, 从而促进了 Al(Ⅲ)水解-沉淀的动力学作用机理<sup>[2]</sup>, 以解释所得的实验现象。这有别于 De Hek 等仅仅把硫酸根对 Al(Ⅲ)水解-沉淀过程的促进作用解释为催化作用机理。

本文在 De Hek 等的硫酸根存在下 Al(Ⅲ)水解-沉淀简单理想热力学模型基础上, 提出了磷酸根存在下 Al(Ⅲ)水解-沉淀简单

理想热力学模型。依据模型计算出的 pH-B 理论曲线与连续碱滴定实验所得 pH 变化曲线能很好地吻合, 从而反过来证明了磷酸根对 Al(Ⅲ)水解-沉淀作用的动力学作用机理。本文对于共存阴离子对 Al(Ⅲ)水解-沉淀作用方面的研究有一定的学术意义, 是新型絮凝剂聚磷酸铝研究和制造的理论基础。

## 1 材料及方法

所用化学药品均系分析纯级试剂, Al(Ⅲ)溶液用  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶于去离子水配成浓度为  $1.0 \times 10^{-2} \sim 1.0 \text{ mol/L}$  的系列溶液, 新制的铝溶液经过加压过滤(滤纸孔径  $0.45 \mu\text{m}$ )除去尘粒和水解物后用 EDTA 络合比色法标定。用  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  配制磷酸根浓度(以  $\text{PO}_4^{3-}$  计)在  $1.0 \times 10^{-2} \sim 0.4 \text{ mol/L}$  范围的系列溶液, 用钼蓝比色法标定。氢氧化钠溶液用草酸标定, 配制成  $1.0 \times 10^{-2} \sim 2.0 \text{ mol/L}$  浓

收稿日期: 1993-07-14

\* 胡勇有现在同济大学环境工程学院从事博士后研究。

度范围的系列溶液。

连续碱滴定实验的操作程度为,将设定  $P/Al$  (磷酸根与总铝摩尔比) 值计算所得的磷酸氢二钠溶液在激烈搅拌的条件下缓慢滴入氯化铝溶液中,加热至无沉淀为止。然后移取 100 mL 此溶液于小烧杯中,在 DZ-1 型自动滴定装置上于激烈搅拌下缓慢滴入氢氧化钠溶液,至设定的  $OH/Al$  (羟基与总铝摩尔比  $B$ , 为操作参数) 值。滴碱过程恒温  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ , 滴碱速度用电磁阀控制在  $30 \sim 70\text{ mL/h}$  的范围内。采用 ZD-2 型自动电位滴定计测定溶液的 pH 值。测量电极为 232 型玻璃电极,参比电极为 231 型饱和甘汞电极。仪器 pH 值用邻苯二甲酸氢钾标准 pH 缓冲溶液进行校正。

## 2 结果与分析

图1是  $Al(III)$  起始浓度为  $5 \times 10^{-2}\text{ mol/L}$  不同  $P/Al$  值的连续碱滴定 pH 变化曲线。随  $P/Al$  值的减小,各 pH 曲线的平行段增高,即 pH 平台值有所增大。将不同  $Al(III)$  起始浓度,不同  $P/Al$  值时碱滴定所得的 pH 平台值及开始出现沉淀的  $B$  值列于表1,结果显示  $Al(III)$ -磷酸盐溶液体系中, $Al(III)$  的水解-沉淀过程对磷酸根量的改变是敏感的,虽然各不同  $P/Al$  值溶液碱滴定开始出现沉淀的  $B$  值都很小,但随着  $P/Al$  值减小,开始出现沉淀的  $B$  值变大。且当  $P/Al$  为  $1/20$  时,碱滴定过程亦出现第二 pH 值平台,这说明磷酸根对  $Al(III)$  水解-沉淀的作用强弱有量的低限,当  $P/Al$  值小于  $1/20$  后,磷酸根的作用就不再明显。此外, $Al(III)$  之起始浓度对碱滴定 pH 变化曲线也有影响, $Al(III)$  起始浓度降低,pH 平台值增大,而且开始出现沉淀时的  $B$  值亦变大。这些现象与 De Hek 等人<sup>[1]</sup> 在相同条件下研究  $Al(III)$ -硫酸盐体系,当  $SO_4^{2-}/Al$  值大于1时,连续碱滴定实验结果相似。

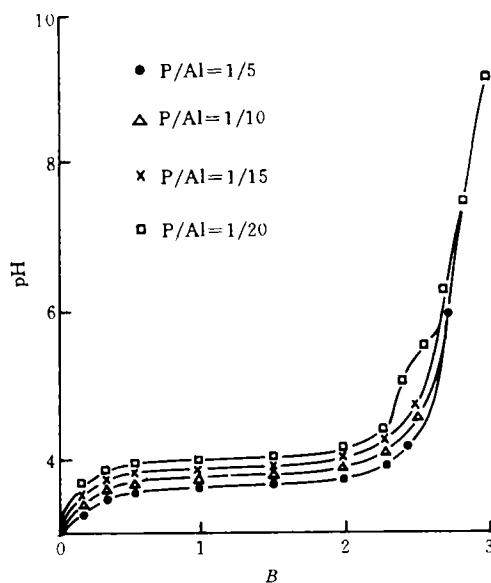


图1 滴定 pH-B 曲线

表1 碱滴定 pH 变化曲线特性值  $\text{mol/L}$

| $P/Al$ | $Al(III)$<br>浓度    | pH<br>平台 I | pH<br>平台 II | 开始出现<br>沉淀 $B$ 值 | 离子强度<br>$I$ |
|--------|--------------------|------------|-------------|------------------|-------------|
| 1/5    | $5 \times 10^{-2}$ | 3.6        | —           | 0.1              | 0.25        |
| 1/10   | $5 \times 10^{-2}$ | 3.75       | —           | 0.2              | 0.24        |
| 1/15   | $5 \times 10^{-2}$ | 3.9        | —           | 0.3              | 0.23        |
| 1/20   | $5 \times 10^{-2}$ | 3.95       | 5.6         | 0.9              | 0.23        |
| 1/15   | $5 \times 10^{-3}$ | 4.1        | —           | 0.7              | 0.025       |

## 3 热力学模型

由于  $Al(III)$ -磷酸盐体系和  $Al(III)$ -硫酸盐体系连续碱滴定实验结果相似,故不妨用 Davies 公式<sup>[2]</sup>对相关热力学数据作离子强度校正后,把 De Hek 等提出的  $Al(III)$ -硫酸盐体系  $Al(III)$  水解-沉淀热力学模型直接用于  $Al(III)$ -磷酸盐体系,计算得到的 pH-B 曲线与实验 pH 变化曲线相比较(如图2所示)。从图2可见,在  $2.2 < B \leq 3.0$  段,两曲线重合较好;而在  $0.4 < B \leq 2.2$  段,计算曲线偏

高于滴定曲线。作者认为产生这一偏差的主要原因是两体系中共存阴离子对Al(Ⅲ)水解-沉淀过程的作用机理不同。据此,应对De Hek等提出的热力学模型就Al(Ⅲ)-磷酸盐体系的特性进行相应的修正。

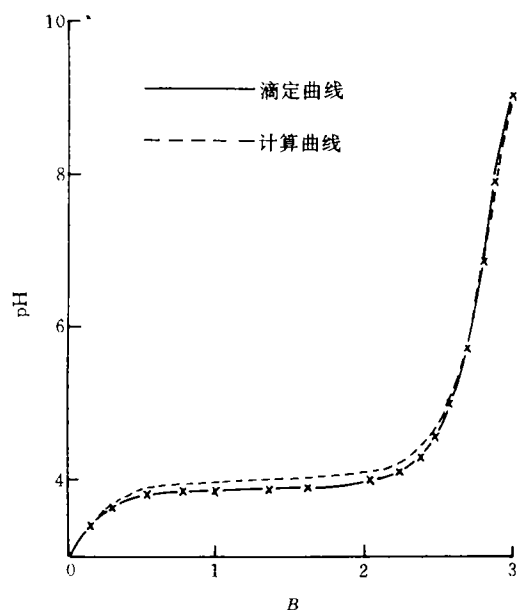
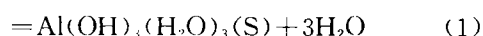
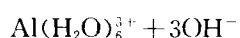


图2 滴定pH-B曲线与计算pH-B曲线

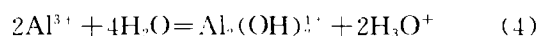
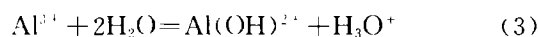
注:Al(Ⅲ)起始浓度为 $5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ,  $\text{P}/\text{Al} = 1/15$ ,

$I = 0.33 \text{ mol/L}$ 。

De Hek等人将Al(Ⅲ)-硫酸盐体系的碱滴定pH变化曲线分成两段建立了理想化的Al(Ⅲ)水解-沉淀热力学模型。第一段在 $0.4 < B \leq 2.2$ 区间内,pH值变化很小,溶液呈酸性,Al(OH)<sub>3</sub>沉淀通过如下两个反应步骤生成:



反应(1)为碱取代过程,反应(2)为去水化过程。当pH值较低和B值较小时,铝单(Al(OH)<sup>2+</sup>)和铝双(Al<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>4+</sup>)两种形态组成液相中的总铝,以C<sub>Al</sub>表示其浓度总和,由如下水解反应而得:



除铝单和铝双外,其余的铝都生成了Al(OH)<sub>3</sub>。以C<sub>A</sub>、C<sub>M</sub>、C<sub>D</sub>分别代表自由离子、铝单和铝双的浓度,C<sub>0</sub>代表铝的起始浓度,得到下列热力学关系式:

$$\log K'_s = \log C_A + 3\text{pH} - 3\text{p}K_w \quad (5)$$

$$\log K'_M = \log C_M - \log C_A - \text{pH} \quad (6)$$

$$\log K'_D = \log C_D - 2\log C_A - 2\text{pH} \quad (7)$$

$$\log K'_s = \log K_s - 3\log f_A \quad (8)$$

式(5)由式(1)和式(2)得到,代表总体沉淀反应。式(6)和式(7)分别由式(3)和式(4)得到。

式中:K<sub>w</sub>——水的离解常数;

K'<sub>s</sub>——条件溶度积;

K'<sub>M</sub>、K'<sub>D</sub>——平衡常数;

f<sub>A</sub>——Al<sup>3+</sup>的活度系数;

K<sub>s</sub>——Al(OH)<sub>3</sub>溶度积常数。

$$B = [C_M + 2C_D + 3(C_0 - C_M)]/C_0 \quad (9)$$

在溶液离子强度I=0.4mol/L时,pK<sub>s</sub>=31.95,pK'<sub>M</sub>=5.35,pK'<sub>D</sub>=7.1,联立式(5)、(6)、(7)可合成出0.4<B≤2.2段的pH-B曲线。

第二段是在2.2<B≤3.0区间,此时合成曲线与实验曲线有较大的偏差。De Hek等认为是由于合成曲线不反映Al(OH)<sub>3</sub>颗粒表面带有电荷的缘故。而实际上Al(OH)<sub>3</sub>颗粒表面是带有电荷的。硫酸根在沉淀颗粒上的吸附使得颗粒表面电荷密度改变,随pH值的变化,硫酸根的吸附也发生相应的变化,这种变化可以用颗粒表面电荷密度σ的变化来表示,因而,可用σ随pH值的变化来修正B值的偏差。

$$\sigma = K(\text{pH} - \text{pH}_{\text{PZC}}) \quad (10)$$

$$\Delta B = \frac{\sigma A m}{F C_0} \quad (11)$$

$$\Delta B = \frac{K A}{F C_0} m (\text{pH} - \text{pH}_{\text{PZC}}) \quad (12)$$

式中:K——常数,等于20μC/cm<sup>2</sup>;

$\text{pH}_{\text{PZC}}$ ——零电点之 pH 值;

$F$ ——法拉第常数,  $\mu\text{C}/\text{mol}$ ;

$A$ ——沉淀颗粒比表面积,  $\text{cm}^2/\text{g}$ ;

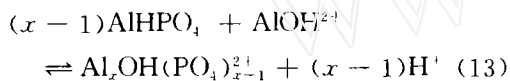
$C_0$ ——铝的起始浓度,  $\text{mol}/\text{L}$ ;

$m$ ——某 pH 值时沉淀物的重量,  $\text{g}$ 。

$\text{Al}(\text{OH})_3$  沉淀颗粒平均粒径为  $5\text{nm}$ , 比表面积约  $300\text{m}^2/\text{g}$ , 对于  $\text{Al}(\text{III})$ -硫酸盐体系,  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  约  $9.0 \sim 9.4$ <sup>[1]</sup>。

根据图2所示, 建立  $\text{Al}(\text{III})$ -磷酸盐体系的  $\text{Al}(\text{III})$  水解-沉淀理想热力学模型, 也可分两段考虑, 在  $2.2 < B \leq 3.0$  段, 可直接用 De Hek 等校正的模型。对  $0.4 < B \leq 2.2$  段, 本文按磷酸根对  $\text{Al}(\text{III})$  水解-沉淀作用机理<sup>[3]</sup>作了如下修正。

在  $\text{Al}(\text{III})$ -磷酸盐酸性溶液中, 磷酸根与  $\text{Al}^{3+}$  及其水解物的反应同  $\text{Al}(\text{III})$  水解-沉淀过程并存, 溶液中的反应非常复杂, 以往的研究众说纷纭, 并不能以某一个反应为基准。为此, 必须作出理想化的简化。近年来, 以 Goldshmid 和 Rubin 关于磷酸铝络合物转化<sup>[4]</sup>的总结较具代表性, 认为在  $\text{Al}(\text{III})$ -磷酸盐酸性溶液中, 一般存在如下反应:



$$K_{x,1,x-1} = \frac{[\text{H}^+]^{x-1} [\text{Al}_x\text{OH}(\text{PO}_4)_{x-1}^{2+}]}{[\text{AlHPO}_4]^{x-1} [\text{AlOH}^{2+}]} \quad (14)$$

式中:  $K_{x,1,x-1}$ ——形成常数,  $x$  限制取 2, 3, 4。

反应(13)使溶液中的  $\text{H}^+$  增加, 必然导致碱滴定过程溶液 pH 值的相应下降, 这与实验结果相符。故此, 假定碱滴定过程中,  $\text{Al}(\text{III})$  与磷酸根反应物都以  $\text{Al}_x\text{OH}(\text{PO}_4)_{x-1}^{2+}$  的碱式络合物存在。那么, 当  $\text{P}/\text{Al} = R$ , 磷酸根的起始浓度为  $RC_0$ , 反应所耗去的铝浓度为  $\frac{x}{x-1}RC_0$ , 结合的羟基为  $\frac{1}{x-1}RC_0$ , 从而, 可

得出  $B$  值的计算式:

$$\begin{aligned} B &= [C_M + 2C_D + 3(C_0 - C_{\text{Al}} - \frac{x}{x-1}RC_0) + \frac{1}{x-1}RC_0]/C_0 \\ &= [C_M + 2C_D + 3(C_0 - C_{\text{Al}} - \frac{3x-1}{x-1}RC_0)]/C_0 \end{aligned} \quad (15)$$

与式(9)相减得  $B$  的修正项为:

$$\Delta B = -\frac{3x-1}{x-1}R \quad (16)$$

在  $2.2 < B \leq 3.0$  区间, 直接用 De Hek 等的热力学模型及校正的  $B$  值, 计算曲线与实验 pH 变化曲线接近重合。这是因为 De Hek 等对  $B$  值的校正是根据溶液体系中沉淀物量以及沉淀颗粒表面电荷密度的变化, 反映的是体系的总体行为。这种总体行为在  $\text{Al}(\text{III})$ -磷酸盐溶液的碱滴定过程中亦发生, 所不同的是沉淀颗粒表面电荷密度的变化是由于吸附了碱式磷酸铝络离子。所以亦可以按 De Hek 等的处理方法。考虑到  $\text{P}/\text{Al}$  值小于  $1/5$ , 可粗略认为当溶液中出现大量沉淀后, 沉淀物的绝大部分为  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。那么, 对  $\text{Al}(\text{III})$ -磷酸盐溶液体系, 可近似取  $A$  为  $300\text{m}^2/\text{g}$ ,  $K$  为  $20\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。实验得出其  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  值为  $9.0 \sim 9.4$ 。

用 Davies 公式对各热力学数据做离子强度校正后, 得到:  $\text{p}K'_s = 31.97$ ,  $\text{p}K'_M = 5.37$ ,  $\text{p}K'_D = 7.1$ 。至此, 将式(5)、(6)、(7)、(9)联立, 选取适当的  $x$  值, 分  $0.4 < B \leq 2.2$ ,  $2.2 < B \leq 3.0$  两段校正  $B$  值后就可计算合成出  $\text{pH}-B$  曲线。图3所示, 为  $\text{Al}(\text{III})$  起始浓度分别为  $5 \times 10^{-2}\text{mol}/\text{L}$ ,  $5 \times 10^{-3}\text{mol}/\text{L}$ ,  $\text{P}/\text{Al} = 1/15$  的  $\text{Al}(\text{III})$ -磷酸盐溶液体系的计算  $\text{pH}-B$  曲线和滴定  $\text{pH}-B$  曲线图。取  $x=2$ , 显然, 两曲线能较好地重合。选取合适的  $x$  值, 对  $\text{P}/\text{Al}$  值在  $1/10 \sim 1/20$  范围内的  $\text{Al}(\text{III})$ -磷酸盐溶液体系, 计算  $\text{pH}-B$  曲线均能与滴定  $\text{pH}-B$  曲线较好重合, 在此不一列举。

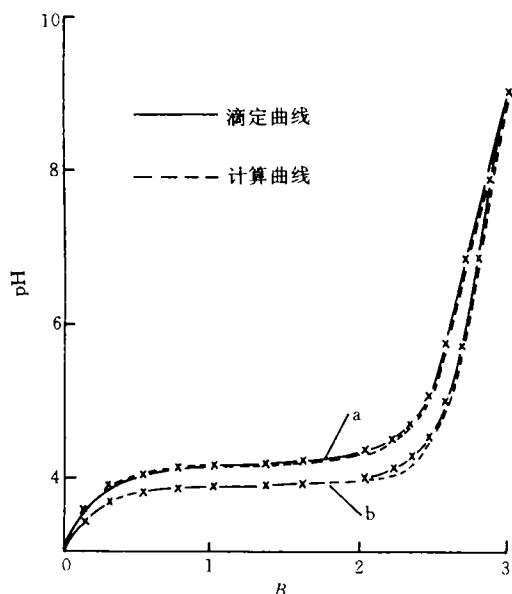


图3 滴定  $\text{pH}-B$  曲线与计算  $\text{pH}-B$  曲线  
注:  $\text{Al}(\text{III})$  起始浓度为 a:  $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ , b:  $5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 。

#### 4 讨论

a. 经验证, 对  $\text{Al}(\text{III})$ -磷酸盐溶液体系, 在相当宽的  $\text{Al}(\text{III})$  浓度范围内, 用上述理想热力学模型计算出的  $\text{pH}-B$  曲线与滴定  $\text{pH}-B$  曲线能较好地吻合。但是, 当  $\text{P}/\text{Al} > 1/5$  时, 在滴碱前体系就有沉淀, 此时模型不适用。而当  $\text{P}/\text{Al} \leq 1/20$  时, 滴定  $\text{pH}-B$  曲线出现第二个  $\text{pH}$  值平台, 合成  $\text{pH}-B$  曲线与滴定  $\text{pH}-B$  曲线在  $2.4 < B \leq 2.7$  段不重合。这种有条件的普适性, 说明上述热力学模型在一定程度上反映了  $\text{Al}(\text{III})$ -磷酸盐溶液体系中  $\text{Al}(\text{III})$  水解-沉淀的特性。

b. 模型的建立依据是磷酸根对  $\text{Al}(\text{III})$  水解-沉淀过程作用的机理<sup>[3]</sup>, 既反映了  $\text{Al}(\text{III})$  自身特有的水解-沉淀过程反应, 亦包含了磷酸根参加过程反应的重要贡献, 这是模

型的最大特点。因而, 反过来在一定程度上又证实了磷酸根对  $\text{Al}(\text{III})$  水解-沉淀过程作用机理的解释。模型首次以全新的观点考虑  $\text{Al}(\text{III})$  溶液中共存阴离子的作用, 肯定了磷酸根作用生成碱式磷酸铝络合物及其对  $\text{Al}(\text{III})$  水解-沉淀过程的影响, 对深入研究  $\text{Al}(\text{III})$ -共存阴离子体系的化学行为有一定意义, 同时也为新型混凝剂聚磷酸铝的研究奠定了理论基础。

c. 模型对碱式磷酸铝络合物的形态作了理想化假设, 事实上, 溶液中碱式磷酸铝不可能仅以某一种络合形态存在。因此,  $x$  值的选取并不意味着体系中某一络合物形态, 而是反映体系中各碱式磷酸铝络合物形态的某一统计意义。 $x$  值的选取与  $\text{P}/\text{Al}$  值相关。

d. 式(15)中没有铝自由离子浓度  $C_{\text{Al}}$  项, 以铝单和铝双构成液相总铝浓度, 其余铝完全转化为沉淀  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。此外, 在  $B$  值  $0.4 \sim 2.2$  范围内只考虑了  $\text{Al}_1$ 、 $\text{Al}_2$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  及碱式磷酸铝络合物, 没有把羟基铝水解中间络合物以及结合磷酸根的沉淀物考虑进去。所以, 此热力学模型是一理想化的简单模型。

#### 5 参考文献

- 1 Hek H De *et al.* Hydrolysis - precipitation studies of aluminum(III); The role of the sulfate ion. *J. Colloid Interface Science*, 1978; 64(1): 27
- 2 斯塔姆 W, 摩尔根 J J 著. 汤鸿霄等译. 水化学. 北京: 科学出版社, 1987: 224
- 3 胡勇有. 新型混凝剂聚磷酸铝的研究[学位论文]. 清华大学, 1990
- 4 Goldshmid T, Rubin A J. Aqueous chemistry and aluminum phosphate. In: Rubin A J ed. *Chemistry of wastewater technology*. Michigan: Ann Arbor Sci Publ Inc, 1978: 59
- 5 Sillen L G, Martell A E. *Stability constants of metal complexes*. London: Chem Soc Spec Publ, 1964: (17)

## Hydrolysis – Precipitation Processes Characteristics of Aluminium(Ⅲ)–Phosphate Solutions: A thermodynamic Model

HU Yongyou

WANG Zhansheng

(Department of Environmental Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

TANG Hongxiao

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica, Beijing 100085)

**Abstract** A simple ideal thermodynamic model of hydrolysis – precipitation of aluminium(Ⅲ) in the presence of phosphate radical was established according to the results of base titration experiments and mechanism of phosphate radical action on hydrolysis – precipitation processes of aluminium(Ⅲ). An excellent fit between the calculated titration curve based on the model and the experimental curve was obtained. The model reveals to a certain extent the hydrolysis – precipitation processes characteristics of aluminium(Ⅲ) in aluminium(Ⅲ)–phosphate solutions; and is a theoretical base for the study of polymeric phosphato – aluminum chloride.

**Keywords** Hydrolysis; Precipitation; Basic aluminum phosphate; Basicity

## 加强对海洋开发利用技术的研究

最近几十年来,海洋已被人们认为是对人类环境全球性变化的一个重要调解要素。大气和海洋之间的界面以及深海中的物质循环,在控制大气中二氧化碳的积累方面起着极端重要的作用;尤其是海洋平面的升高和日益增多的严重风暴事故,对全球性环境变化的潜在影响更为触目惊心,引人重视。目前,对于海洋在这些方面的作用尚不十分了解,因而海洋开发利用技术的发展成为一个新的热点,要求在一定的资金制约下,扩大其科研和学术探讨的领域,在更广泛的范围内深入地理解全球环境变化有关的因果关系及其严重性。与此同时,寻求对解决问题做出贡献的机遇,改善全球的人类生存环境。

摘译自《MARINE TECHNOL. SOC. J.》,1993;25(3):3 -4