

Al(Ⅲ)溶液的水解—沉淀特性研究 ——磷酸根的作用

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)

摘 要

采用连续碱滴定方法和X射线衍射及红外光谱分析,研究了在Al(Ⅲ)-磷酸根溶液体系中,Al(Ⅲ)的水解—沉淀特性,结果表明,当 $P/Al > 0.05$ 时,磷酸根对Al(Ⅲ)的水解—成核—沉淀过程有显著的促进作用,描述了磷酸根作用的动力学机理。

关键词: 铝盐;磷酸盐;水解;自由能。

氯化铝或硝酸铝溶液中引入磷酸盐后,与Al(Ⅲ)共存的阴离子就成了负三价磷酸根离子、负二价磷酸氢根离子和负一价氯离子或硝酸根离子的集体。Stol和De Bruyn^[1]采用连续碱滴定和分步碱滴定法对Al(Ⅲ)-负一价阴离子(如 Cl^- 、 NO_3^-)体系做了细致的研究,表明 Cl^- 和 NO_3^- 等负一价共存阴离子不影响Al(Ⅲ)溶液的水解—沉淀过程。对Al(Ⅲ)-磷酸盐体系,如Al(Ⅲ)与磷酸根的化学反应^[2-4]、磷酸铝的沉淀及水化学性^[5-8]、铝盐混凝除磷^[9-10]等亦有不少研究报道。不过,这些研究多以除去水体中磷酸盐为目的,重点在于研究沉淀的结构以及生成沉淀的条件。至于磷酸根对Al(Ⅲ)溶液水解—沉淀过程的影响尚未见专题报道。

本研究以连续碱滴定法为主结合X射线衍射和红外光谱技术研究了磷酸根存在下Al(Ⅲ)溶液水解—沉淀过程的特性;揭示了磷酸根存在下Al(Ⅲ)溶液的化学行为;探讨了磷酸根对Al(Ⅲ)溶液水解—沉淀过程作用的动力学机理。为新型混凝剂聚磷酸铝的研究提供了新的依据。

1 材料和方法

本研究所用化学药品均系分析纯试剂。用 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 溶于去离子水配制成浓度 $1.0 \times 10^{-2} \sim 1.0 mol/L$ 的Al(Ⅲ)系列溶液;用 Na_2HPO_4 配制磷酸根浓度(以 PO_4^{3-} 计)在 $1.0 \times 10^{-2} \sim 0.4 mol/L$ 范围的系列溶液。Al(Ⅲ)用EDTA络合比色法标定,磷酸根用钼蓝比色法标定。新鲜铝溶液经加压过滤(滤纸孔径 $0.45 \mu m$)除去尘粒和水解物后再行标定。氢氧化钠溶液用草酸标定,配制成 $1.0 \times 10^{-2} \sim 2.0 mol/L$ 浓度范围的系列溶液。

碱滴定实验的操作程序为:按设定的P/Al(磷酸根与总铝摩尔比)将适量磷酸氢二钠在激烈搅拌的条件下缓慢滴入氯化铝溶液中,经加热搅拌至无沉淀为止。然后移取

第一作者简介:男,29岁,博士后,现在同济大学环境工程学院从事博士后研究

100mL 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 比,整个碱滴定过程在 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 下进行,借助电磁阀将滴碱速度控制在 30—70mL/h 的范围内.采用 ZD-2 型自动电位滴定计测定滴碱过程的 pH 值,测量电极 232 型玻璃电极,参比电极 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.

所得各种固相沉淀,经离心分离、去离子水多次冲洗、 60°C 下烘干称重后,在 170SX 型红外光谱仪和日本理学 D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪上做仪器分析.

2 实验结果

实验结果包括两部分:(1) $\text{Al}(\text{III})$ -磷酸根水溶液体系的连续碱滴定结果;(2)固相沉淀的物化特性.

2.1 连续碱滴定结果

典型连续碱滴定 pH 变化曲线如图 1 所示. a、b 分别为体系中含和不含磷酸根离子时所得的碱滴定 pH 曲线,当 $B(B = \text{OH}/\text{Al}$ 摩尔比) 值在 $0.3 < B < 2.2$ 范围内, a 和 b 几乎平行,只是 a 略比 b 低. 差别在于:(1)a 只有一个 pH 平台值,而 b 在 $2.3 < B < 2.8$ 段出现了第二个 pH 平台值;(2)两个体系开始出现沉淀的 B 值差别很大,(如图中箭头所指)共存磷酸根的体系 B 值约至 0.3 时开始出现白色沉淀,而共存阴离子只是氯离子的体系 B 值达 2.5 时才出现沉淀.

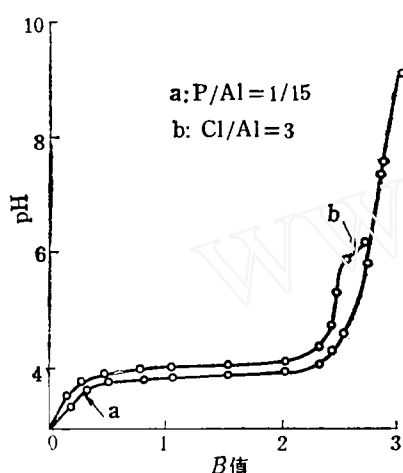


图 1 $\text{Al}(\text{III})$ 溶液的碱滴定曲线

$\text{Al}(\text{III})$ 浓度: $5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

Fig.1 Titration curves(pH versus B)

Arrows indicate the point at which the precipitate becomes visible

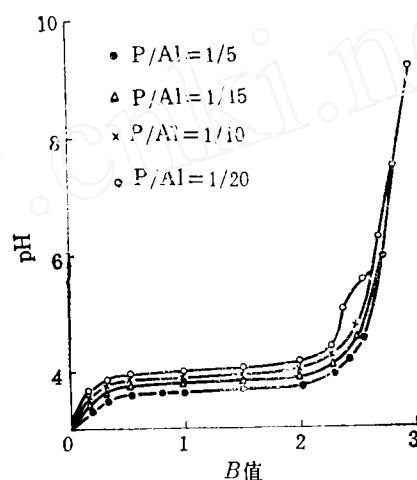


图 2 $\text{Al}(\text{III})$ 溶液的碱滴定曲线

$\text{Al}(\text{III})$ 浓度: $5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

Fig.2 Titration curves

($\text{Al}(\text{III})$, $5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$)

$\text{Al}(\text{III})$ -磷酸根体系连续碱滴定的 pH 变化曲线反映了 $\text{Al}(\text{III})$ 溶液水解—沉淀特征. 尽管 P/Al 值很小,却使得 $\text{Al}(\text{III})$ -磷酸根体系的连续碱滴定过程中在 B 值很小时就有沉淀出现. 而且此现象并非溶液局部过饱和所致,因为若是由于局部过饱和而产生沉淀,那么,同样操作的 $\text{Al}(\text{III})$ -氯离子体系也应在低 B 值时出现沉淀,可事实上只有在 B 值相

当高时, $\text{Al}(\text{III})$ -氯离子溶液体系才出现沉淀. 故可以认为与负一价氯离子不同, 磷酸根对 $\text{Al}(\text{III})$ 溶液的水解—沉淀过程有很显著的影响, 即磷酸根的存在可促进 $\text{Al}(\text{III})$ 水解—沉淀过程的进行.

随 P/Al 值的改变, 碱滴定的 pH 曲线也呈现变化, 这种变化如图 2 所示. 随 P/Al 值减小, pH 平台值有所增大, 此外, 相同 $\text{Al}(\text{III})$ 浓度下, 碱滴定过程中开始出现沉淀的 B 值也略有变大. 将不同起始浓度, 不同 P/Al 值时碱滴定所得 pH 平台值及开始出现沉淀的 B 值列于表 1, 显示在 $\text{Al}(\text{III})$ -磷酸根体系中, $\text{Al}(\text{III})$ 的水解—沉淀过程对磷酸根量的改变是敏感的, 当 $\text{P}/\text{Al}=0.05$ 时, 其 pH 变化曲线出现第二个 pH 平台, 而 P/Al 值小于 0.05 时, 磷酸根的作用就不再明显. 这表明磷酸根对 $\text{Al}(\text{III})$ 水解—沉淀之促进作用的强弱与溶液体系中磷酸根的量密切相关.

表 1 碱滴定 pH 曲线特性值
Table 1 Features of titration curves

P/Al	$\text{Al}(\text{III})$ 浓度, mol/L	平台 I pH 值	平台 II pH 值	开始出现沉淀 B 值	离子强度 I_0
1/5	5×10^{-2}	3.6	—	0.1	0.25
1/10	5×10^{-2}	3.75	—	0.2	0.24
1/15	5×10^{-2}	3.9	—	0.3	0.23
1/20	5×10^{-2}	3.95	5.6	0.9	0.23
1/15	5×10^{-1}	4.1	—	0.7	0.025

各试样经 24h 熟化后测定 pH 值, 对 B 值作图如图 3. 熟化后, pH 变化曲线比原来稍有升高, 这表明, $\text{Al}(\text{III})$ -磷酸根体系在缓慢碱滴定过程中, $\text{Al}(\text{III})$ 水解—沉淀反应并未达到平衡, 在熟化期间, 反应会继续缓慢进行, 约 24h 后, 体系处于亚稳态. 此现象是 $\text{Al}(\text{III})$ 溶液水解—沉淀过程的另一特征.

试样经离心分离后, 测定溶液中残留铝浓度 C_{Al} , 将该值与起始浓度 C_0 值的百分比值 ($C_{\text{Al}}/C_0 \times 100\%$) 对 B 值作图, 得到图 4. 随 B 值增大, 液相中铝的浓度减少, 表明, 在碱滴定过程中, $\text{Al}(\text{III})$ -磷酸根体系中铝不断从液相转移到固相, 成为沉淀主要组成. 与此同时, 当 $B > 0.3$ 后, 液相中磷酸根含量迅速减少 (如图 5 所示), 磷酸根从液相中转入了固相, 表明沉淀中含有磷酸根. 故可认为磷酸根参加了 $\text{Al}(\text{III})$ 水解—沉淀过程中的化学反应, 生成了有别于 $\text{Al}(\text{III})$ -负一价离子体系碱滴定过程的沉淀物, 我们认为这是磷酸根促进 $\text{Al}(\text{III})$ 水解—沉淀过程的重要原因之一.

2.2 沉淀物特征

将碱滴定实验中相同 P/Al 值 ($\text{P}/\text{Al} = 1/15$) 不同 B 值试样所得沉淀经处理后做 X

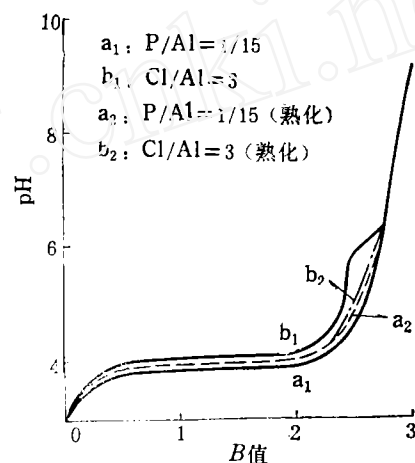


图 3 熟化 24h 后 $\text{Al}(\text{III})$ 溶液的 pH 变化情况

$\text{Al}(\text{III})$ 浓度: $5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$
Fig.3 pH change of $\text{Al}(\text{III})$ solution after 24 hours ageing
 $\text{Al}(\text{III}), 5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

射线衍射分析,各X射线衍射谱图见图6和图7,并得到表2.显示在 B 值为1.3—3.0范围内,所得沉淀均为无定形结构.但是,经24h熟化后再分离出来的沉淀物的X射线衍射图呈现明显的衍射峰,沉淀属拜耶晶形结构.

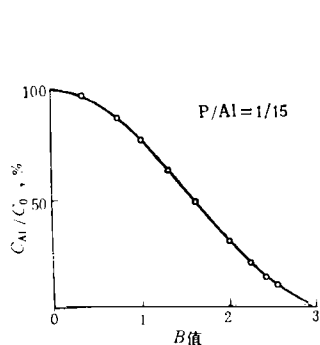


图4 液相中的Al浓度
Al(Ⅲ)浓度: 5×10^{-2} mol/L

Fig.4 Change in Al concentration in liquid phase Al(Ⅲ), 5×10^{-2} mol/L

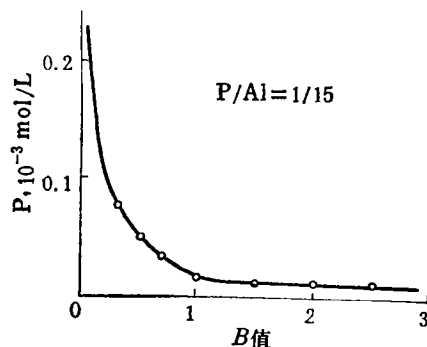


图5 液相中的磷浓度(以 PO_4^{3-} 计)
Al(Ⅲ)浓度: 5×10^{-2} mol/L

Fig.5 Change in phosphates concentration in liquid phase Al(Ⅲ), 5×10^{-2} mol/L
(P/Al=1/15)

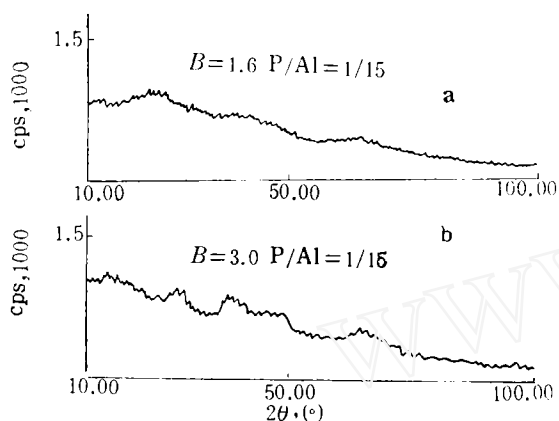


图6 沉淀物的X射线衍射图
Fig.6 X-ray diffraction diagrams of precipitates with different B concentration

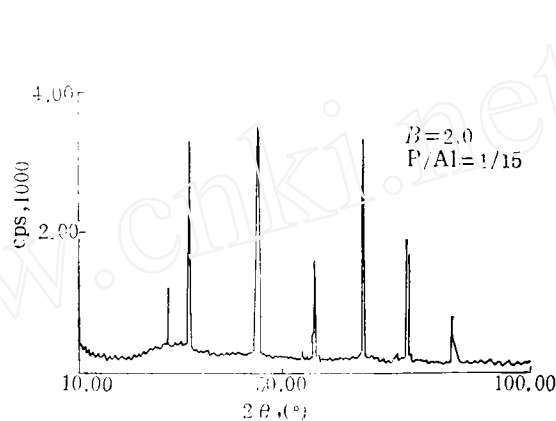


图7 熟化24h沉淀物的X射线衍射图
Fig.7 X-ray diffraction spectrum of precipitate after 24 hours ageing
($B=2.0$, P/Al=1/15)

表2 X-射线衍射分析结果

Table 2 Results of X-ray diffraction analysis

B 值	pH	X-射线结构	备注
1.3	3.8	无定型	P/Al = 1/15
1.6	3.9	无定型	Al(Ⅲ)浓度 5×10^{-2} mol/L
2.8	7.0	无定型	
3.0	9.1	无定型	

本研究中,Al(Ⅲ)-磷酸根体系在连续碱滴定过程中所生成的沉淀为无定形结构,这

与Goldshmid 和 Rubin^[6]研究 Al(Ⅲ)-磷酸盐体系沉淀物结构时得到的结果相一致。至于图 7 的结果,可能是由于试样在熟化过程中,尚有纯三羟基铝沉淀产生,并逐渐由无定形转化为晶形结构,故熟化后的沉淀物出现衍射峰。由此可认为,Al(Ⅲ)水解—沉淀过程中所出现的沉淀物中若含有磷酸根则应为不易转化为晶形结构的无定形物。

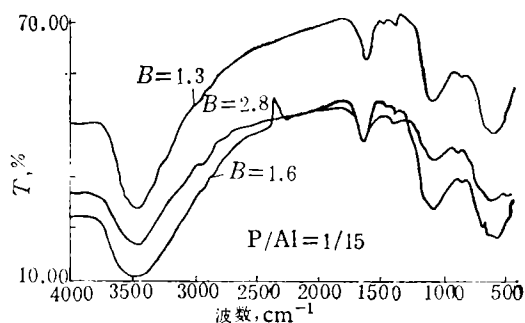


图 8 沉淀物的红外光谱图

Fig.8 Infrared spectra of precipitates (P/Al=1/15)

图 8 所示为 Al(Ⅲ)-磷酸根溶液体系当 P/Al 为 1/15, B 值分别为 1.3、1.6 和 2.8 时所得沉淀经处理后的红外光谱图。均在波数 1200cm⁻¹ 处有明显吸收峰,查 Richard 和 Ronald 编的无机化合物红外光谱图集^[11],波数 1200cm⁻¹ 处的吸收峰为 P-O 振动特征峰。从而证实了 Al(Ⅲ)-磷酸根体系在碱滴定过程中所生成的沉淀物中含有磷酸根。

3 讨论

综合实验结果,可以归纳出共存阴离子有磷酸根时,Al(Ⅲ)溶液水解—沉淀过程的一些特点。

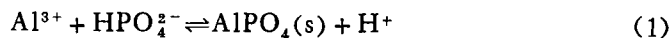
1. Al(Ⅲ)-磷酸根体系水解—成核—沉淀的基本过程与 Al(Ⅲ)-负一价共存阴离子体系相近。

2. 当 P/Al 值大于 0.05 时,磷酸根对 Al(Ⅲ)水解—沉淀过程就有明显的促进作用。连续碱滴定的 pH 变化曲线只出现低 pH 平台,而高 pH 平台消失。

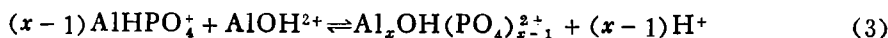
3. 磷酸根参加了 Al(Ⅲ)水解—沉淀过程中的化学反应,沉淀物中含有磷酸根。

4. 连续碱滴定过程中生成的含磷酸根的沉淀物为无定形结构,且不易转化为晶形结构。

对 Al(Ⅲ)-磷酸根体系,经典化学认为下列反应极易发生^[12]:



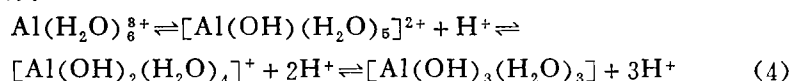
这是由于磷酸铝的溶度积很小(25℃,离子强度 $I=0$, $\text{p}K_s=21$),当浓度相当小时也可能有 AlPO_4 白色凝胶生成。然而,在磷酸根浓度相对铝浓度很小时,不少研究报道却得出在酸性条件下不出现 AlPO_4 沉淀的结论。早期的研究认为在酸性溶液中,铝离子与磷酸根反应生成酸式络合物,后来的研究却认为反应生成碱式磷酸铝络合物,其中以 Goldshmid 和 Rubin^[6]为代表,认为 Al(Ⅲ)-磷酸根体系在酸性条件下,存在如下反应:



近年来, Hsu 等人主张 $\text{Al}(\text{III})$ -磷酸根溶液体系中 $\text{Al}-\text{OH}-\text{Al}$ 、 $\text{Al}-\text{PO}_4-\text{Al}$ 结合成整体, 并决定体系的化学行为^[3,4].

虽然, 对 $\text{Al}(\text{III})$ -磷酸根体系的认识尚有分歧, 但亦有共识, 这就是体系中磷酸根很活泼, 在水解—沉淀过程中磷酸根极易与 Al^{3+} 及其水解物发生化学反应.

据此, 可以描述磷酸根对 $\text{Al}(\text{III})$ 溶液水解—沉淀过程的作用机理. 根据 Hsu 等人的观点, 在 $\text{Al}(\text{III})$ -磷酸根溶液体系中, $\text{Al}-\text{OH}-\text{Al}$ 、 $\text{Al}-\text{PO}_4-\text{Al}$ 键合整体构成体系络离子集合, 并决定体系的化学行为. 那么, 随着碱滴定的进行, B 值变大, 此键合整体首先形成无定形沉淀析出, 使得体系在相当小的 B 值时就开始出现沉淀. 由于体系的 P/Al 值不大于 0.2, $\text{Al}(\text{III})$ 自身也发生水解:



对共存阴离子为 Cl^- 或 NO_3^- 的体系, 在低 pH 值平台, $\text{Al}(\text{III})$ 水解羟基架桥生成面形结构的形态. 在高 pH 值平台, 面形结构通过氢键和 Vanderwads 引力连接成三维体形结构的高聚物, 实际上两个 pH 平台分别代表了成核和沉淀成长的最初情况. 磷酸根的存在, 使高 pH 值平台消失了, 只剩下低 pH 值平台, 这意味着改变了原来的 $\text{Al}(\text{III})$ 水解—

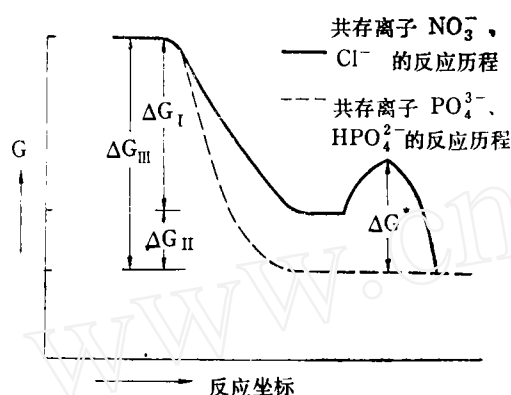
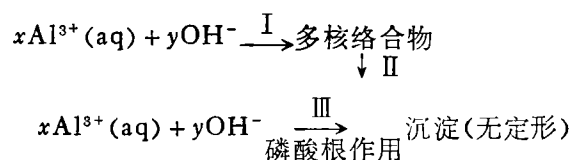


图9 沿反应坐标自由能的变化示意图

Fig.9 Schematic presentation of the free energy change along the reaction coordinate

成核—沉淀过程. 那么, 如果 $\text{Al}(\text{III})$ 水解—成核—沉淀过程如下:



则磷酸根的作用是使 I 和 II 两过程失去明显界限. $\text{Al}(\text{III})$ 水解—沉淀过程的自由能变化如图 9 所示, 图中 ΔG_I 、 ΔG_{II} 和 ΔG_{III} 分别为反应历程 I、II 和 III 的自由能变化, 从成核到沉淀出现存在过饱和势垒 ΔG^* . 作者认为 $\text{Al}(\text{III})$ 水解成核后会吸附络离子, 沉淀颗粒也会吸附络离子, 被吸附的络离子既决定颗粒表面电荷情况, 又可降低或克服过饱和势垒

ΔG^* . 即磷酸根的作用是通过形成可被吸附的 Al-OH-Al、Al-PO₄-Al 键合整体等络离子降低了 II 过程自由能和克服了过饱和势垒,以致出现了如图中虚线所示的可能的自由能变化历程. 从而促进了 Al(III)水解—沉淀过程的进行.

Al(III)-磷酸根溶液体系水解—沉淀过程中所生成的沉淀由 Al-OH-Al、Al-PO₄-Al 键合整体转化物与吸附了此种络离子的三羟基铝组成.

参 考 文 献

- 1 De Hek H *et al.* J Colloid Interface Sci, 1978, 64: 72
- 2 Stumm W *et al.* J Am Water Assoc, 1962, 54: 971
- 3 Hsu Pa Ho. Water Res, 1975, 9: 1155
- 4 Hsu Pa Ho. Water Res, 1976, 10: 903
- 5 Kurbatov M H *et al.* J Phys Chem, 1951, 55: 258
- 6 Goldshmid T *et al.* Chemistry of wastewater technology, Ann Arbor Sci. Publisher Inc, Ann Arbor, Michigan, 1978: 71
- 7 Richard Chen *et al.* J Colloid Interface Sci, 1973, 43: 421
- 8 Lijkleman L. Environmental Sci & Tech, 1980, 14: 5
- 9 Forgyson J P *et al.* J Water Pollut Control Fed, 1977, 49: 646
- 10 Diamadopoulos E *et al.* J Water Pollut Control Fed, 1984, 56: 1165
- 11 Richard A N *et al.* Infrared Spectra of Inorganic Compounds (3800—45cm⁻¹), New York and London, 1971: 240
- 12 日本化学会编,安家驹等译. 无机化合物合成手册(第二卷). 北京: 化学工业出版社,1986: 205

1992-07-16 收到

HYDROLYSIS-PRECIIPITATION CHARACTERISTICS OF ALUMINUM(III) SOLUTION AND THE ROLE OF PHOSPHATE RADICAL

Hu Yongyou, Wang Zhansheng

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

Tang Hongxiao

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences,
Beijing 100085)

ABSTRACT

Hydrolysis-precipitation characteristics of aluminum(III) in aluminum(III)-phosphate solutions were studied by means of continuous base titration, X-ray diffraction analysis and infrared spectrum analysis. The significant effect of phosphate radical ($P/Al > 0.05$) on promoting hydrolysis-nucleation-precipitation processes of aluminum(III) was observed. The dynamic mechanism of phosphate radical in aluminum(III)-phosphate solutions was discussed.

Keywords: aluminum salt; phosphate; hydrolysis; free energy.