

聚磷氯化铝溶液形态分布及转化规律

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

聚磷氯化铝是一种新型高效混凝剂, 采用逐时络合比色法和酸中和速度法研究了聚磷氯化铝溶液的形态分布. 结果表明, 聚磷氯化铝的聚合形态为聚合铝形态与磷酸根作用新形态之和, 其形态分布取决于羟铝比值和磷铝比值等因素, 在一定的羟铝比值和磷铝比值时, 聚磷氯化铝溶液可划分为5类形态, 描绘出了聚磷氯化铝的形态转化规律.

关键词: 聚合铝; 磷酸盐; 水解聚合; 聚合形态.

1 前言

聚合铝包含从 Al^{3+} 到 $Al(OH)_3$ 水解过程亚稳态中间产物的混合物, 这些中间亚稳态的组成和结构状态即所谓形态. 研究 $Al(III)$ 溶液特定条件下的形态分布及转化规律, 可以指导制造具有理想混凝效能的聚合铝产品, 因此, 这方面的研究是推动聚合铝类混凝剂发展的重要基础.

在形态分类方面, Turner^[1], Smith 和 Hem^[2]均采用逐时络合比色法进行研究, 提出了相同的形态分布模式, 将 $Al(III)$ 溶液分为三类主要形态, 分别以 Al_a 、 Al_b 和 Al_c 表示. 以后, 汤鸿霄等^[3]进一步细分为三类, 建议用5种主要形态来划分. 在形态结构鉴定方面, 以往鉴定出来的被认同的形态主要有: Al^{3+} 、 $Al(OH)^{2+}$ 、 $Al(OH)_2^+$ 、 $Al(OH)_4^-$ 等单体和 $Al_2(OH)_2^{4+}$ 、 $Al_3(OH)_4^{5+}$ 、 $Al_4(OH)_6^{8+}$ 、 $Al_6(OH)_{10}^{3+}$ 、 $Al_8(OH)_{16}^{8+}$ 及 $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$ 等聚合形态.

上述研究体系中, 共存阴离子都是负一价离子(如 Cl^- 、 NO_3^- 等), 诸研究者均未考虑阴离子对形态的贡献. 当在聚合铝中引入硫酸盐后, 有人提出硫酸根通过氢键把 $Al(III)$ 水解产物分子连接起来生成了更大的聚合物形态^[4].

对于聚磷氯化铝的 $Al(III)$ ——磷酸根体系, 曾有过不少关于磷酸铝络合物结构的报道, 但对形态的分布及转化尚无规律性的总结. 本文为新型混凝剂聚磷氯化铝系列研

第一作者简介: 男, 30岁, 博士(现在同济大学从事博士后研究)

究的重要组成部分, 采用 Ferron 逐时络合比色法、酸中和速度法研究了聚磷氯化铝溶液的形态分布, 结合前人对 $\text{Al}(\text{III})$ 形态的研究成果, 描绘出聚磷氯化铝的形态转化规律.

2 材料和实验方法

2.1 试剂及样品的制备

所有化学药品均系分析纯级试剂, 铝溶液用 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于去离子水配制, 新制的铝溶液经加压过滤(滤膜孔径 $0.45\mu\text{m}$) 除去尘粒和水解物后用 EDTA 络合比色法标定. 用 Na_2HPO_4 配制磷酸盐溶液, 浓度以 PO_4^{3-} 计, 用钼蓝比色法标定. 氢氧化钠溶液用草酸标定. 聚合氯化铝和聚磷氯化铝溶液采用下述方法制得.

在新制的氯化铝溶液中在激烈搅拌下缓慢滴加氢氧化钠溶液, 得到设定碱化度和总铝浓度的溶液. 此溶液一部分经保温熟化 24h 即为聚合氯化铝溶液; 另一部分再滴加入适量的磷酸氢二钠溶液, 滴加量由预设的磷铝摩尔比($n_{\text{P}}/n_{\text{Al}}$) 值确定. 在 80°C 水浴中回流数小时, 保温熟化 24 h 即得到聚磷氯化铝溶液. 制得的样品经测定后用聚乙烯瓶装好置于冰箱中保存备用.

2.2 实验方法

2.2.1 Ferron 逐时络合比色法 该法由 Davenport 等提出^[5], $\text{Al}(\text{III})$ 单体与高铁试剂(Ferron)在 pH 值约 5 的条件下反应生成 Al-Ferron 络合物, 在 370 nm 波长处有最大吸收值, 由此可测定单体铝量. 根据不同时间测出的单体铝量可求出聚合态的铝量. 若对聚合铝进行酸中和, 于不同时间测定解聚的单体铝量, 便可分析聚合铝的形态分布.

2.2.2 酸中和速度法 在 20 mL 聚合铝溶液中加入与其中 OH^- 等量的 0.1 mol/L 浓度的盐酸, 搅拌混合均匀后立即逐时测定酸

化后溶液的 pH 值的变化, 根据 pH 值随时间的变化情况, 可以判断聚合铝被酸分解的难易程度, 了解聚合铝的稳定性.

3 实验结果及分析

3.1 Ferron 逐时络合比色法测定聚磷氯化铝形态分布

如图 1 所示, 曲线 A、B 分别为聚磷氯化铝($n_{\text{P}}/n_{\text{Al}}=1/15$) 和聚合氯化铝溶液在相同碱化度($B^*=2.0$) 时的逐时络合比色曲线. 结果表明, 聚磷氯化铝与 Ferron 的络合反应规律与聚合氯化铝的情况很相近, 因而, 也可用 Turner 等^[1] 的形态分类方法, 将曲线分成 Al_a 、 Al_b 和 Al_c 三

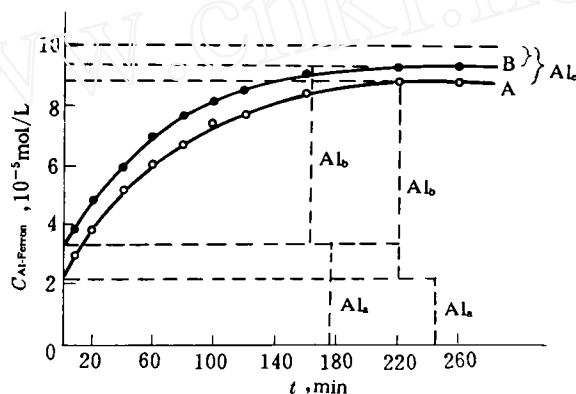


图 1 聚合铝与 Ferron 试剂反应曲线

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

Fig. 1 Reaction of polymeric aluminum and Ferron

段. 那么, 实验结果所显示的两种聚合铝体系形态分布的差别在于, 聚磷氯化铝中 Al_6 部分较聚合氯化铝稍少. 前者反应较缓慢, 表明其中间络合物 Al_6 中高聚体较多, 而反应的后阶段则显示聚磷氯化铝中 Al_6 的含量较聚合氯化铝中多.

3.2 聚磷氯化铝的酸解

将酸解过程测得的 pH 值对时间作图, 得图 2. 曲线 A、B 分别为相同碱化度的聚磷氯化铝和聚合氯化铝的酸解反应曲线, 两曲线形态亦相似, 在反应初期变化趋势很接近, 反应约 60 min 后, 曲线 A 比 B 更趋于平坦. 表明聚磷氯化铝比聚合氯化铝难被酸解聚.

已有研究表明^[3], 聚合氯化铝的酸反应趋势取决于 B^* 值, 当 $B^* \leq 0.5$ 时, 聚合铝

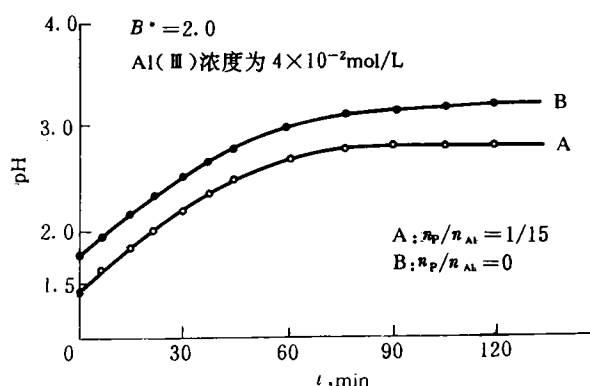


图 2 聚合铝溶液酸解 pH 曲线

Fig. 2 pH change of polymeric aluminum solution during acid depolymerization

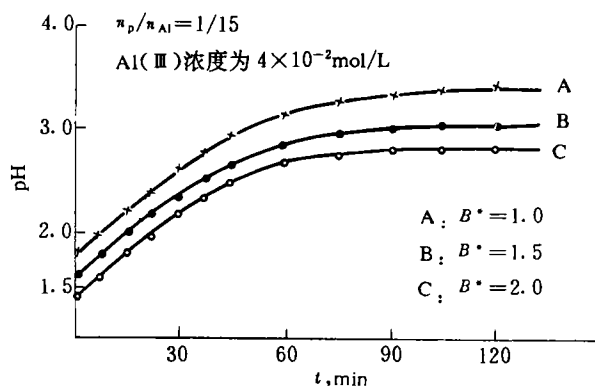


图 3 聚磷氯化铝酸解 pH 曲线

Fig. 3 pH change of polymeric phosphato-aluminum chloride solution during acid depolymerization

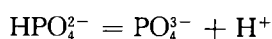
溶液与酸反应迅速完成. 随 B^* 值增大, 聚铝抗酸性增强, 反应趋于迟缓. 当 $B^* > 2.7$ 时, 聚合铝与酸基本无反应, 图 3 所示为相同 n_P/n_{Al} 值, 不同 B^* 值的聚磷氯化铝的酸解情况, 可见, 聚磷氯化铝随 B^* 值的酸解反应规律也基本如此. 实验还得到, 仅当 $B^* \geq 2.5$ 时, 聚磷氯化铝与酸就无反应了, 反映出其酸解反应还与 n_P/n_{Al} 值(即磷酸根的作用)有关.

4 讨论

4.1 聚磷氯化铝溶液的形态及其分布

Fiessinger 等^[6]的研究证实, 阴离子与铝离子的配位亲合性排列顺序为: $OH^- > F^- > PO_4^{3-} > Cl^- > NO_3^-$, PO_4^{3-} 与铝的配位亲合性较 OH^- 弱. 那么, 在 $Al(III)$ 溶液中引入磷酸盐时, 就存在竞争配位, 其结果必然是聚磷氯化铝溶液的形态由羟基铝络合物和磷酸铝络合物所组成.

对 $Al(III)$ 的羟基聚合过程本文不再加以讨论. 在聚合铝中引入了磷酸盐后, 酸性溶液中存在如下平衡:



即溶液中存在 HPO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 离子. 由于阴离子与铝离子配位亲合性的差异, 只要控制适当的磷酸盐量, 溶液中占主导地位的仍然是 $Al(III)$ 的水解、羟基桥联缩聚反应. 与此同时, 由于多元络合物较稳定, HPO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 与 $Al(III)$ 的水解产物的络合反应也依次进行, 导致新形态的产生.

根据上述实验结果和水化学和络合物化学的原理, 作者推测, 磷酸根作用对形态的贡献大致可分为两个方面. 一方面, 磷酸根通过氢键把 $Al(III)$ 水解产物连接起来成为更大的聚合物分子. 氢键的连接方式有两类: (1) 磷酸根与 $Al(III)$ 水解物外层的水分子成氢键连接 ($P-O \cdots H_2O-Al$) 形成内外层结构分子. 例如: $[Al(OH)(H_2O)_5]_2HPO_4^{2+}$ 、 $[Al(OH)(H_2O)_5]_3PO_4^{3+}$ 、 $[Al_2(OH)_2(H_2O)_3]_2HPO_4^{6+}$ 、 $[Al_2(OH)_2(H_2O)_3]_3PO_4^{9+}$ 等. 这种结合不牢固, 易被酸解聚. (2) 磷酸根直接与 $Al(III)$ 水物中的羟基成氢键连接 ($P-O \cdots HO-Al$) 生成通式为: $[Al_x(OH)_y]_2HPO_4^{2(3x-y-1)+}$ 、 $[Al_x(OH)_y]_3PO_4^{3(3x-y+1)+}$ 、 $[Al_xO_2(OH)_y]_2HPO_4^{2(3x-y-2x-1)+}$ 、 $[Al_xO_2(OH)_y]_3PO_4^{3(3x-y-2x+1)+}$ 的大分子络合物, 这种结构较为牢固. 随缩聚程度增大, 羟基聚合物憎水性增强, 第一种氢键连接逐渐过渡到第二种氢键连接. 当缩聚达到极限状态生成聚合度无限大的氢氧化铝凝胶时, 出现 $[Al(OH)_3(H_2O)_3]_\infty(HPO_4)_n$ 或 $[Al(OH)_3(H_2O)_3]_\infty(PO_4)_n$ 的无定型凝胶, 磷酸根氢键连接使无定型凝胶难以转化成规则的晶型结构. 另一方面, 磷酸根可能与 $Al(III)$ 水物中的铝配位形成大的络合物分子, 这种可能存在的结构也是一种氧桥连接 ($P-O-Al$), 结合牢固难于被酸解聚.

Ferron 与聚合铝的络合反应为 Ferron 的官能团与聚合铝中羟基竞争铝离子的解离—络合反应, 其逐时反应进展反映了聚合铝溶液的形态分布及转化规律^[3]. 当 B^* 增大时, 聚合铝结构由低聚体向高聚体发展并由线型结构向环状面型结构转化^[7], 导致 Ferron 对羟基聚合铝分子结构中的铝难以进行解离—络合, 表现为反应缓慢进行. 对聚磷氯化铝, 当与 Ferron 反应时, Ferron 的官能团要与新形态中的羟基和磷酸根竞争铝离

子,故其解离—络合反应更缓慢.而随 B^* 的改变,聚磷氯化铝显示与聚合氯化铝和 Ferron 反应相同的变化规律(图 4).可见,聚磷氯化铝溶液形态为聚合铝形态与磷酸根作用新形态之和的观点是可信的.

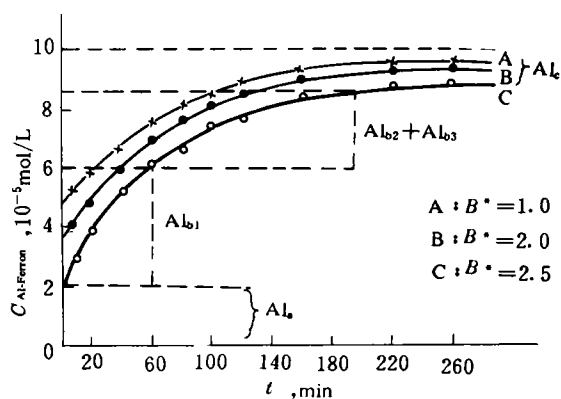


图 4 聚磷氯化铝与 Ferron 试剂反应曲线

$$n_P/n_{AL} = 1/15$$

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

Fig. 4 Reaction of polymeric phosphato-aluminum chloride and Ferron

$(OH)_y]_3HPO_4^{3(3x-y-1)+}$ 等,以 Al_{b2} 表示.以及 $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$ 和 $[Al_xO_x(OH)_y]_2HPO_4^{2(3x-y-2x-1)+}$ 、 $[Al_xO_x(OH)_y]_3PO_4^{3(3x-y-2x-1)+}$ 等形态,以 Al_{b3} 表示. $Al_b = Al_{b1} + Al_{b2} + Al_{b3}$.基本上不再反应的是溶胶部分:包括 $[Al(OH)_3(H_2O)_3]_\infty(HPO_4)_n$ 、 $[Al(OH)_2(H_2O)_3]_\infty(PO_4)_n$ 和 $[Al(OH)_3(H_2O)_3]$,以 Al_c 表示.以 Al_T 表示总铝量,则有 $Al_c = Al_T - Al_b - Al_{b1}$.

质子与铝形态反应的动力学研究指出^[8],质子与 $Al(OH)^{2+}$ 的反应只受扩散作用的

控制,因而反应十分迅速,但对聚合态, H^+ 冲击羟桥 $\begin{array}{c} OH \\ | \\ Al - Al \\ | \\ OH \end{array}$ 才导致聚合铝分子

解聚,所以反应相对缓慢.酸解效应与聚合铝分子的结构形状紧密相关.聚磷氯化铝的酸解过程,质子不但需冲击羟桥键,而且还需要冲击氢键或磷氧键(P—O)才能使体系中高聚物分子解聚,因而其酸解反应相对比相同 B^* 值的聚合氯化铝缓慢(见图 2).

在适当的 n_P/n_{Al} 值范围内,磷酸根引入量的增加,聚磷氯化铝中新形态的比例也相应增加,那么,在同一 B^* 值下,随 n_P/n_{Al} 值增大,酸解 pH 时间变化曲线将会趋于更平缓,图 5 所示的实验结果证实了这一推测.

至此,可大致描绘出聚磷氯化铝溶液的形态分布,本文按与 Ferron 反应时间来划分(图 4).

开始时,快速反应的是单体羟基络离子,如 $Al(OH)_2^+$ 、 $Al(OH)^{2+}$ 、与 Ferron 迅速络合,仍以 Al_b 表示. 60 min 以内的快反应是羟基低聚物,如 $Al_2(OH)_2^{2+}$ 、 $Al_4(OH)_4^{4+}$ 等和磷酸根与羟基低聚物外层水分子成氢键连接的络合物,如 $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8]_2HOP_4^{6+}$ 、 $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8]_3PO_4^{9+}$ 等,以 Al_{b1} 表示. 60—180 min 的慢反应为高聚物,包括羟基缩聚物,如 $Al_8(OH)_{20}^{4+}$ 、 $Al_{10}(OH)_{22}^{8+}$ 等和磷酸根直接与 $Al(III)$ 水解物中羟基成氢键连接的聚合物,如 $[Al_x(OH)_y]_2HPO_4^{2(3x-y-1)+}$ 、 $[Al_x$

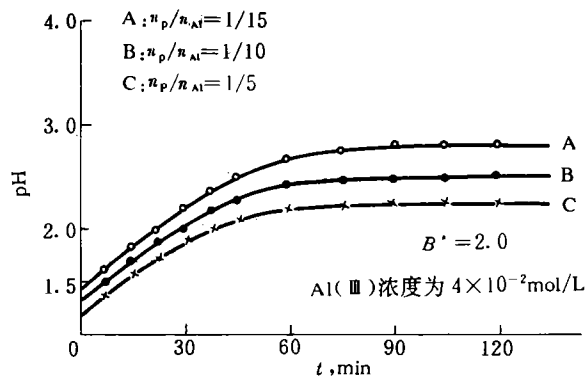
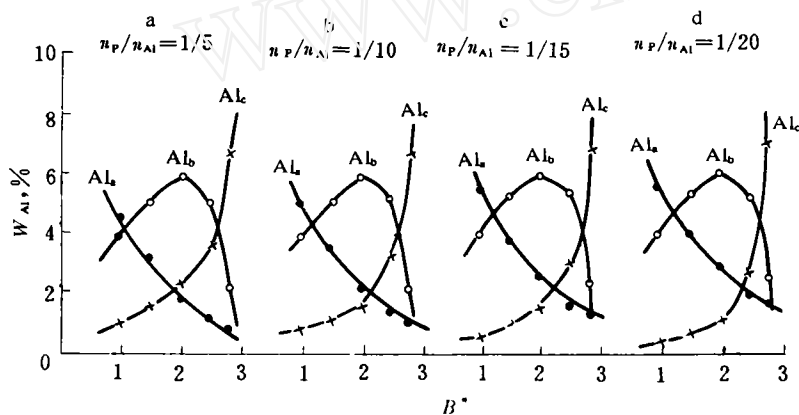


图 5 聚磷氯化铝溶液酸解 pH 曲线

Fig. 5 pH change of polymeric phosphato-aluminum chloride solution during acid depolymerization

4.2 聚磷氯化铝溶液化学形态的转化规律

将不同 B^* 和 n_P/n_{Al} 值的聚磷氯化铝溶液的 Ferron 逐时络合比色结果按 Schonherr 等的处理方法^[9]可得图 6. 由图 6 可看出, 聚磷氯化铝溶液中的三类形态的分布大致成比例, 且取决于 B^* 值. 当 $B^* < 1$ 时, 以 Al_a 占优势, 其质量分数约为 50%—60%; 当 $1 < B^* < 2.5$ 时, Al_b 成为占优势的形态, 约占 60%—70%; 当 $B^* > 2.5$ 时, Al_c 逐渐成为主要形态. 此外, 比较图 a、b、c、d, n_P/n_{Al} 值对形态的分布规律也有影响, 随 n_P/n_{Al} 值增大, Al_a 逐渐减少, Al_c 逐渐增多, 而 Al_b 变化则不明显.

图 6 聚磷氯化铝溶液形态分布与 B^* 、 n_P/n_{Al} 的关系

($Al(III)$ 浓度: 10^{-4} mol/L)

Fig. 6 Speciation of polymeric phosphato-aluminum chloride solution as functions of B^* and P/Al

综上所述, 可进一步描绘出聚磷氯化铝随 B^* 值的占优形态转化规律:

(1) $B^* \leq 0.5$, 相当于 Al_a . 反应初始水解生成形态主要是单核羟基铝离子(如 Al^{3+} 、 $Al(OH)^{2+}$ 、 $Al(OH)_2^+$ 等), 也开始有二聚体 $[Al_2(OH)_2]^{4+}$ 生成.

水解生成的单体和二聚体随 B^* 值的增大而进一步聚合生成各种羟基聚合物, 其间伴随磷酸根的氢键连接和配位络合形成新的聚合形态, 总体相当于 Al_b , 亦可分为不同结构的三种类型.

(2) $B^* = 0.5 - 1.0$, 相当于 Al_{b1} . 主要是线型低聚物如 $Al_3(OH)_4^{5+}$ 、 $Al_4(OH)_4^{4+}$ 等, 以及磷酸根与羟基低聚物中外层水分子以氢键相连的中等分子如 $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8]_2HPO_4^{6+}$ 、 $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8]_3PO_4^{9+}$ 等, 其特征是聚合度低, 磷酸根的氢键连接使电荷增大, 但这种氢键连接不牢固.

(3) $B^* = 1.0 - 1.8$, 相当于 Al_{b2} . 主要是由低聚物缩聚而成的高聚物, 羟基聚合物仍以保持线型结构为主, 可用 $Al_x(OH)_y^{(3x-y)+}$ 表示, 如 $Al_6(OH)_{10}^{8+}$ 、 $Al_8(OH)_{16}^{8+}$ 等, 其特征是聚合度中等而电荷较高. 与此同时, 羟基化程度的提高, 聚合物憎水性增强, 磷酸根可能直接与羟基聚合物中的羟基通过氢键连接成大分子, 可表示为 $[Al_x(OH)_y]_2HPO_4^{2(3x-y-1)+}$ 和 $[Al_x(OH)_y]_3PO_4^{3(3x-y-1)+}$.

(4) $B^* = 1.8 - 2.5$, 相当于 Al_{b3} . 这时的羟基聚合物以环状结构为主, 并有部分羟桥转化为氧桥, 以 $Al_xO_y(OH)_z^{(3x-y-2z)+}$ 表示, 如 $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$ 等. 其特征是聚合度较高, 电荷中等, 较易进一步聚合而较难解聚. 同时, 还存在磷酸根的氢键连接的 $[Al_xO_y(OH)_z]_2HPO_4^{2(3x-y-2z-1)+}$ 、 $[Al_xO_y(OH)_z]_3PO_4^{3(3x-y-2z-1)+}$ 三维构型大分子. 其特征是结合牢固不易解聚.

(5) $B^* \geq 2.5$, 相当于 Al_c . 环状层片结构的聚合物相互叠加而生成溶胶以致凝胶的 $[Al(OH)_3(H_2O)_3]_\infty$ 无定型结构. 伴随着磷酸根的氢键连接, 使无定型凝胶不易转化或规则排列.

上述聚磷酸铝溶液占优形态转化规律见图 7.

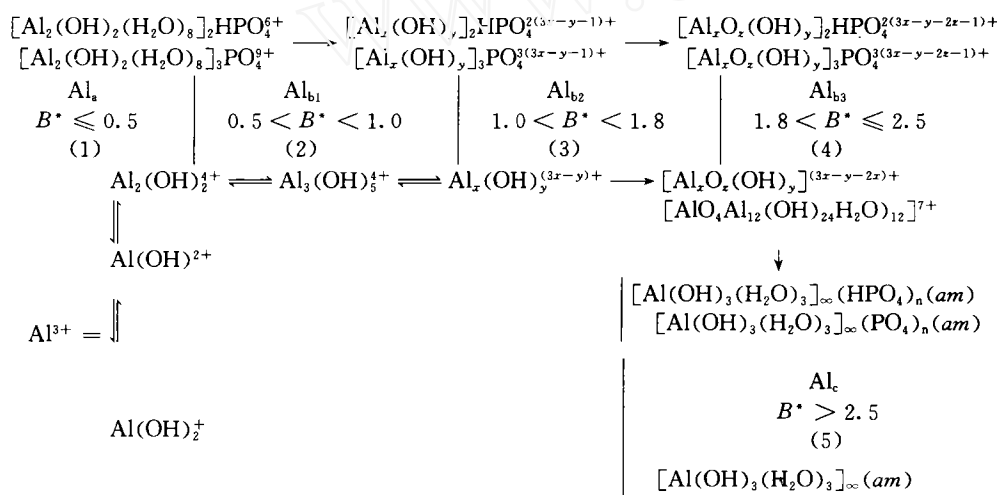


图 7 聚磷酸铝形态转化规律模式

Fig. 7 A scheme for species transformation model of polymeric phosphato-aluminum chloride solution

参 考 文 献

- 1 Turner R C. Can J Chem, 1969, 47: 2521
- 2 Smith R W, Hem J D. USGS Water Supply Paper, Washington: Uniter State Government Printing Office, 1972: 1827d
- 3 栾兆坤、汤鸿霄. 环境科学学报, 1988, 8(2):146
- 4 陈文青. 工业水处理, 1988, 8(1):12
- 5 Davenport W H *et al.* Anal Chem, 1949, 21:710
- 6 Fiessinger F. Techniques et Sciences Municipales, 1976, 4:476
- 7 Buffle J *et al.* Water Res, 1985, 19:25
- 8 Holmes L R *et al.* J Phys Chem, 1968, 72:301
- 9 Schonherr S *et al.* Z Anorg Allg Chem, 1983, 502:113

1993-09-10 收到

SPECIATION AND TRANSFORMATION OF POLYMERIC PHOSPHATO-ALUMINUM CHLORIDE SOLUTION

Hu Yongyou Wang Zhansheng

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

Tang Hongxiao

(Res earch Center for Eco-Environmental Sciences, Chines Academy of Sciences, Beijing 100085)

ABSTRACT

Polymeric phosphato-aluminum chloride is a new kind of effective coagulant, its speciation were studied by two experimental methods: time complex-calorimetric procedure with Ferron-Phenanthroline reagents and acid depolymerization. The results showed that the species are composed of polymeric aluminum species and new species formed by the reaction with phosphate. The speciation depends upon the parameters of $[B^* = (10^{-PH} + OH)/Al]$ and P/Al (molar ratio of phosphate to aluminum, as well as other factors. The species can be divided into five categories of monomeric(Al_a), low polymers (Al_{b1}), moderate polymers(Al_{b2}), high polymers (Al_{b3}) and sol-precipitates(Al_c) at certain B^* and P/Al. The species transformation model of polymeric phosphato-aluminum chloride was suggested.

Keywords: polymeric aluminum; phosphate; hydrolysis polymerization; polymeric species.