

| 水处理科学与技术·典藏版 10 |

聚合氯化铝絮凝形态学 与凝聚絮凝机理

冯成洪 毕 哲 伍晓红 著



科学出版社

水处理科学与技术·典藏版 10

聚合氯化铝絮凝形态学 与凝聚絮凝机理

冯成洪 毕 哲 伍晓红 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书基于传统 Al-Ferron 络合反应动力学(Ferron 法)与 ^{27}Al NMR 光谱联合应用,以及改进提出的新型电喷雾质谱(ESI-MS)定性定量表征技术,系统探讨碱化度连续变化的典型羟基聚合铝溶液中羟基铝团簇(尤其是 Keggin 结构和平面 Mögel 结构 Al_{13})的形态、结构,阐述不同结构铝(六元环结构与 Keggin 结构)的双水解转化模式;在此基础上,从界面吸附絮凝过程、絮凝动态过程及絮体结构变化、絮凝过程颗粒物间的相互作用能变化等角度深入研究羟基聚合铝的凝聚絮凝作用机理,并以传统混凝剂硫酸铝为对比,综合分析羟基聚合铝的絮凝特点、适用条件及其化学计量特性。

本书可供水处理、絮凝剂生产及应用、无机聚合物化学等方面的科研人员,以及给水排水工程、环境工程、环境科学、环境化学等学科的高校师生阅读和参考。

图书在版编目(CIP)数据

水处理科学与技术:典藏版/曲久辉,任南琪,彭永臻,等编著.—北京:科学出版社,2017.1

ISBN 978-7-03-051235-2

I. ①水… II. ①曲… ②任… ③彭… III. ①水处理 IV. ①TU991.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 305492 号

责任编辑:周巧龙 赵 慧/责任校对:赵桂芬

责任印制:徐晓晨/封面设计:铭轩堂

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京京华虎彩印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017 年 1 月第 一 版 开本: B5 (720 × 1000)

2017 年 1 月第一次印刷 印张: 16 3/4

字数: 335 000

定价: 3980.00 元(全 25 册)

(如有印装质量问题,我社负责调换)



序

这本书是根据我们研究室冯成洪、毕哲、伍晓红三位的博士学位论文综合编著而成的。他们的共同研究方向是“无机高分子絮凝剂羟基聚合铝的形态转化及作用机理”。这是我室多年来传统研究系列项目之一，它已经趋于完整并形成具有独立特色的理论体系。他们三位的研究成果继承和发展了前人的成绩，开拓了新的研究点并提出了自己的实验验证，使这一研究系列进入更深入的层面。

冯成洪的论文主要研究了分光光度扫描统计分析聚合铝形态分类法，并以核磁共振 ^{27}Al NMR 法证实把 Al_6 划分为 Al_{61} 及 Al_{62} 的合理性。毕哲的论文主要研究了平面 Mögel- Al_{13} 晶体形态的存在和制备条件，并实验表明了它和 Keggin- Al_{13} 二者形态转化的过程及机理。伍晓红的论文主要以微界面定量计算研究了羟基聚合铝的絮凝机理特色，并以 DLVO 理论计算表达出势能曲线第二极小值的絮凝机理。此外，冯成洪、汤鸿霄、毕哲还一起集中研究改进了以电喷雾质谱法识别羟基聚合铝谱图的原则及形态列表方法。

所有这些研究进展都已发表在国外 SCI 期刊十数篇论文中，进一步充实了我室絮凝理论及实践研究的文献系列。这次又由冯成洪为主编写成书以中文出版，为国内读者提供直接有序的版本。本书就内容的延续和深入而言，也堪称为已由中国建筑工业出版社出版的《无机高分子絮凝理论与絮凝剂》一书的续集。

中国科学院生态环境研究中心
环境水质学国家重点实验室

汤鸿霄 王立斗

2015 年 2 月

前 言

1965 年, 汤鸿霄先生发表文章《浑浊水铝矾絮凝机理的胶体化学观》, 综述了当时水处理领域中各派学者的观点, 系统阐述了絮凝物形态和絮凝机理, 提出絮凝物质和混凝剂的形态学, 结合凝聚物理理论强调了势能第二极小值的作用, 对不同凝聚和絮凝区域提出脱稳和黏结各有侧重的观念。时隔五十年, 我们编著这本《聚合氯化铝絮凝形态学与凝聚絮凝机理》, 以无机高分子絮凝剂羟基聚合铝为研究对象, 应用 Ferron 比色分析法、 ^{27}Al NMR、电喷雾质谱 (ESI-MS) 和混凝实验等技术手段, 对羟基聚合铝水解过程中的形态转化、结构特征及其凝聚絮凝作用效果进行定性和定量分析, 力图进一步阐述羟基聚合铝的水解聚合转化双水解模式和凝聚絮凝过程中的第二极小值作用。编著本书不仅是传承五十年前汤鸿霄先生提出的“絮凝机理的胶体化学观”, 更是向先生在科学道路上孜孜不倦、勇于探索的精神致敬!

在现代水污染日益严重且水质标准要求日益严格的背景下, 混凝过程不仅要满足形成粗大絮团后达到除浊和除色的目的, 而且还要达到去除有机有毒微量物质等纳米级污染物的要求, 这也提高了对絮凝剂凝聚絮凝特性的要求。自 20 世纪 60 年代以来, 人工预制的无机高分子絮凝剂得到了蓬勃发展, 其在溶液中的化学形态转化、结构特征及其相应的凝聚絮凝效果和机理受到国内外大量学者的关注与研究, 我们三人也有幸在汤鸿霄先生的带领下成为该领域研究行列的成员。在先先生的指导下, 我们分别以羟基聚合铝的形态转化和作用机理为研究方向, 一方面采用改进的 Al-Ferron 络合反应动力学方法、 ^{27}Al NMR 光谱和 ESI-MS 等方法, 综合探讨了不同强制水解和自发水解条件下铝形态分布、结构及转化过程, 对融合并高于传统六元环模式和 Keggin- Al_{13} 笼状模式的双水解模式进行了阐述、验证; 另一方面以球形二氧化硅颗粒物模拟水处理颗粒物群体微界面, 从界面吸附絮凝过程、絮凝动态过程及絮体结构变化、絮凝过程颗粒物间的相互作用能变化等角度深入探讨羟基聚合铝絮凝剂的凝聚絮凝作用机理, 并以传统混凝剂硫酸铝为对比, 综合分析了羟基聚合铝的絮凝特点、适用条件及其化学计量特性。虽然是在不同时间阶段投身汤鸿霄先生门下, 并且采用的研究方法和手段不同, 但我们研究的对象是相同的。同样怀着对铝系家族前生后世的好奇与关注, 同样沐浴在先生醇厚质朴的学者风范下, 我们不仅取得了一些研究进展, 更收获了人生成长的金色年华, 也因此有机会将博士学习期间的研究成果整理成册。

本书内容先后在“颗粒物群体微界面吸附絮凝的作用机理和计算模式”(项

目号：50678167）、“改进铝谱解析——电喷雾质谱法对 Al（III）水解团簇形态及转化机制的研究”（项目号：21007004）等国家自然科学基金项目，以及“多相凝聚的微界面过程与强化混凝工艺原理”国家杰出青年科学基金（项目号：51025830）的资助下，在汤鸿霄先生及研究组组长王东升老师的鼓励与大力支持下完成。本书摘用了汤鸿霄先生的部分总结报告，融合了研究组王东升、葛小鹏、石宝友等几位老师的部分研究思路，也综合了中国科学院生态环境研究中心环境微界面研究组相关同学的部分研究成果。当然，书中也大量引用了国内外相关科研人员的研究成果以说明佐证我们的结论，在此对列出及限于篇幅要求没有列出的引用文献成果的作者深表谢意。

尽管本书详细论述了羟基聚合铝水解聚合形态结构、转化模式及其微界面接触絮凝过程、凝聚絮凝机理方面的一些进展，然而不足及遗憾之处仍然较多，要完全弄清羟基聚合铝水解聚合形态结构及其絮凝行为、针对性地提出合适的絮凝工艺参数仍需无数科研工作者前赴后继的努力。同时，鉴于羟基铝团簇形态结构的复杂性及现有仪器技术的不足，本书在论述过程中也将部分至今仍存在争议、从不同角度得出的观点一并列出，愿本书引用的相关研究者的研究成果能为广大科研工作者开展相关工作提供参考。

作 者

2015年2月

目 录

序

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 铝的水化学概述	2
1.2 羟基铝水解聚合形态、结构	3
1.3 羟基铝形态分析方法	9
1.3.1 ^{27}Al 核磁共振光谱	10
1.3.2 Al-Ferron 逐时络合比色法	11
1.3.3 电位滴定法	12
1.4 羟基铝的水解聚合转化模式	13
1.4.1 Keggin- Al_{13} 笼状模式	13
1.4.2 核链六元环模式	14
1.4.3 双水解模式	16
1.5 聚羟基铝的纳米特征及应用发展	18
参考文献	19
第 2 章 羟基聚合铝形态的 Al-Ferron 络合动力学分析	24
2.1 改进的 Ferron 比色液特性及使用条件优化	24
2.1.1 Ferron 理化性质及比色液的改进	24
2.1.2 Al-Ferron 最佳络合反应条件	26
2.2 羟基铝-Ferron 络合反应机理	33
2.3 Al-Ferron 逐时络合动力学经验模式分析	41
2.3.1 Al_a 、 Al_b 和 Al_c 的 Ferron 法经验模式区分	41
2.3.2 Al_b -Ferron 络合动力学结束时间点确定	42
2.3.3 Al_a -Ferron 络合动力学结束时间点	42
2.4 Al-Ferron 络合动力学拟合计算分析	45
2.4.1 Al_a 、 Al_b 和 Al_c 的动力学划分	46
2.4.2 Al_b -Ferron 络合动力学拟合计算	48
2.4.3 拟合计算与 ^{27}Al NMR 光谱分析结果对比分析	53
2.4.4 Al-Ferron 络合反应动力学常数	57

2.5 基于 Al-Ferron 络合动力学的羟基铝形态分类	57
参考文献	60
第3章 羟基聚合铝形态结构的电喷雾质谱分析	63
3.1 羟基铝形态质谱鉴定技术研究进展	63
3.2 羟基铝团簇谱图解析原则	67
3.2.1 电喷雾过程中铝形态变化原则	67
3.2.2 Cl^- 在图谱解析中的作用	68
3.2.3 电荷消减反应	69
3.2.4 铝团簇的脱水反应	70
3.2.5 高斯分布	71
3.2.6 铝谱解析形态中水分子数量上限确定原则	71
3.3 典型羟基聚合铝形态电喷雾质谱鉴定分析	73
3.3.1 谱图分析	73
3.3.2 铝团簇形态解析	75
3.3.3 单体铝形态解析及形成机理分析	78
3.3.4 Al_{13} 形态解析及形成机理分析	80
3.4 羟基铝谱解析方法	82
3.4.1 铝谱解析方法的提出	82
3.4.2 铝谱解析方法的验证	87
3.4.3 羟基铝团簇形态的解析	92
3.5 羟基聚合铝形态的质谱定量分析	96
3.5.1 定量计算方法的提出	96
3.5.2 气化铝团簇形态定量分布特征	97
3.5.3 铝团簇形态计算结果的验证	99
3.5.4 铝团簇形态的多方法综合定量分析	100
3.6 电喷雾质谱的应用展望	103
参考文献	104
第4章 Mögel-Al_{13}形态及转化机理	106
4.1 Mögel- Al_{13} 晶体的制备及生成机理	106
4.1.1 Mögel- Al_{13} 结晶溶液的制备	106
4.1.2 Mögel- Al_{13} 的生成机理	107
4.2 Mögel- Al_{13} 结晶过程中的形态转化	109
4.2.1 碱化度对溶液形态的影响	109
4.2.2 碱化度对晶体形态的影响	112

4.2.3	M-Al ₁₃ 在结晶溶液中存在的碱化度范围	114
4.2.4	M-Al ₁₃ 在结晶溶液中存在的形态比例范围	116
4.3	Mögel-Al ₁₃ 转化为 Keggin-Al ₁₃ 的机理	116
4.3.1	M-Al ₁₃ 在晶体中的存在状态	117
4.3.2	稀溶液中 M-Al ₁₃ 形态的转化与残留	119
4.3.3	M-Al ₁₃ 溶解液的再结晶	124
4.3.4	不同 pH 对转化过程的影响	126
4.3.5	溶液中 Mögel-Al ₁₃ 转化为 Keggin-Al ₁₃ 的机理	132
4.4	Mögel-Al ₁₃ 晶体溶解过程中的形态转化	134
4.4.1	Mögel-Al ₁₃ 晶体的溶解、稀释、陈化实验	134
4.4.2	稀释过程对 M-Al ₁₃ 形态的影响	134
4.4.3	M-Al ₁₃ 溶解后的陈化	139
4.4.4	M-Al ₁₃ 晶体的溶解转化机理	141
4.5	展望	142
	参考文献	143
第 5 章	羟基铝形态的水解聚合转化过程	145
5.1	羟基铝形态连续变化的定量分析	145
5.2	典型因素影响下的聚合铝形态转化特征	150
5.2.1	温度对铝形态转化的影响	150
5.2.2	羟基铝形态的熟化过程演变	160
5.2.3	稀释对铝形态转化的影响	161
5.2.4	硫酸根对羟基铝形态结构转化的影响	164
5.3	六元环结构或平面结构羟基铝形态及转化过程	167
5.3.1	六元环结构或平面结构铝的存在	167
5.3.2	恒定溶液 pH 条件下铝形态及转化过程	168
5.3.3	不同溶液初始 pH 下的铝形态及转化过程	171
5.4	铝的强制水解聚合形态结构及转化	176
5.4.1	强制水解铝形态的 ²⁷ Al NMR 鉴定	176
5.4.2	Keggin-Al ₁₃ 的生成及转化	179
5.5	羟基铝形态的双水解转化模式	184
5.5.1	双水解模式内涵	185
5.5.2	双水解模式可行性分析	187
5.6	展望	189
	参考文献	190

第 6 章 羟基聚合铝凝聚絮凝行为特征	192
6.1 低碱化度羟基聚合铝凝聚絮凝特征	192
6.1.1 不同碱化度羟基聚合铝形态分布特征	192
6.1.2 静态吸附絮凝实验结果	193
6.1.3 絮凝动态过程	197
6.1.4 絮体结构	204
6.1.5 羟基聚合铝的凝聚絮凝作用机理探讨	209
6.2 高碱化度羟基聚合铝的凝聚絮凝行为研究	213
6.2.1 高碱化度羟基聚合铝絮凝剂的制备及理化性质	214
6.2.2 絮凝行为特征	220
6.2.3 凝聚絮凝行为特征	224
6.3 展望	225
参考文献	225
第 7 章 羟基聚合铝凝聚絮凝机理化学计量分析	228
7.1 羟基铝各形态颗粒物吸附絮凝作用机理	229
7.1.1 静态吸附絮凝实验	229
7.1.2 静态吸附絮凝实验分析结果	235
7.1.3 两种混凝模式与机理的比较	241
7.2 絮凝过程相互作用能研究——DLVO 理论应用	243
7.2.1 理论基础	243
7.2.2 数据处理	247
7.2.3 电中和与颗粒表面电荷	249
7.2.4 第二极小值絮凝	251
7.2.5 吸附絮凝与絮团卷扫絮凝	253
7.2.6 非 DLVO 作用力	254
7.3 展望	254
参考文献	255

第1章 绪 论

絮凝是当今水处理技术中应用最广泛、最普遍的单元操作工艺。无论是在给水处理，还是污废水处理及污泥处理中，絮凝往往是各种处理工艺流程中不可缺少的前置关键环节。絮凝效果的好坏决定着后续流程的运行工况、最终出水质量和成本费用。

随着经济的发展，水质恶化日趋严重，传统水处理工艺往往不能保证合格安全的出水，研究开发新的水处理技术工艺已成为当今亟待解决的重点问题。强化絮凝成本低、效率高，已逐渐发展为水质深度处理的一个重要技术方法。该技术通常可以包括三个方面：发展新型高效絮凝剂、发展高效絮凝反应器及高效自控系统，三者相互结合，可从整体上改进絮凝出水的效率和质量。其中，絮凝剂特性及其形态转化又起着核心作用^[1]。

在研发新型高效絮凝剂方面，无机高分子絮凝剂无疑是当前研究的热点。迄今为止，很多研究者提出了各种各样的无机高分子絮凝剂，如聚合氯化铝、聚合硫酸铝、聚合磷酸铝、聚合硅酸铝铁、聚合硅铝，以及有机高分子与聚合铝复合型絮凝剂等。其中，聚合氯化铝是当前工业生产技术最成熟、效能最高、应用也最为广泛的品种。相对于传统的硫酸铝絮凝剂，聚合氯化铝具有适应性强、高效、价廉的优点，近年来得到了广泛应用，正在逐步成为絮凝工艺的主流药剂。

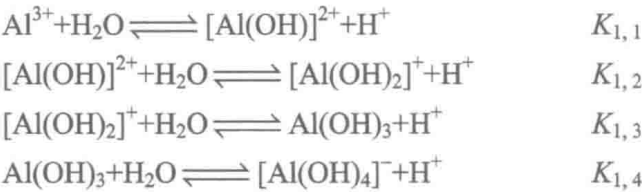
尽管聚合铝絮凝剂在中国、日本、俄罗斯以及欧洲等国家和地区都已有相当规模的生产及应用，但对其基础理论研究却始终停留在传统硫酸铝盐药剂的作用机理上，对于这类新型药剂为何比传统的硫酸铝更为高效尚缺乏深入的科学验证和理论分析，这在很大程度上影响了无机高分子絮凝剂尤其是羟基聚合铝絮凝剂的进一步开发及应用^[2, 3]。

此外，水溶液中铝的化学行为和生态毒性主要取决于它的存在形态。已有研究表明，聚合铝对植物和水生生物产生的毒害作用比 Al^{3+} 和单核铝更严重，对环境的影响更为深远。聚合铝在水体中通过聚合、絮凝、沉淀、络合、吸附以及电中和等物理化学反应影响着其他元素尤其是一些重金属的生物地球化学循环，其他污染物的迁移，以及污染物的存在形态及生态毒性。同时，也有研究者指出，水处理出水中残余铝的存在以及铝壶烧水等原因使饮用水中铝浓度升高，这已成为引起骨质疏松、老年痴呆、帕金森病及肌萎缩侧索硬化等疾病的重要致病因素之一。对羟基聚合铝形态结构的研究将会对其在地球化学、土壤化学、环境科学及医学等学科的应用产生积极的影响^[4, 5]。

近年来，随着羟基聚合铝絮凝剂的广泛应用，有关羟基聚合铝的基础研究及报道也在日益增多。但总体上说，尚有许多不同观点，达不到统一认识。因此，有必要从羟基聚合铝形态分布及其转化规律、水解聚合反应控制参数及其制备条件、投加后的形态转化及其稳定性，以及高效凝聚絮凝机理及其效能等方面对羟基聚合铝进行全面、深入、系统的研究探讨。

1.1 铝的水化学概述

铝通常以 Al（Ⅲ）的形式存在。在水溶液中，铝离子是半径小并带高正电荷的阳离子。在低 pH 水溶液中，铝离子通常络合 6 个水分子，以八面体结构的六水合铝离子形式存在。其中，配位水分子中荷负电的 O 朝向铝离子，荷正电的 H 则背离中心铝离子。Al—O 结合形成的强键减弱了水分子中 O—H 的结合力，使一部分氢离子容易离解扩散到溶液中，生成不同级别的羟基铝化合态，而使溶液趋向酸性，此过程称为铝离子的水解。当溶液 pH 增大时，铝离子周围络合的 6 个水分子逐步脱去氢离子，转移给周围溶液水分子，各级脱质子反应过程如下^[6]：



式中， $K_{x,y}$ （ $x=1,y$ 分别为 1、2、3、4）为逐级水解常数，其值列于表 1-1。

表 1-1 Al（Ⅲ）的逐级水解常数

	$K_{1,1}$	$K_{1,2}$	$K_{1,3}$	$K_{1,4}$
$\lg K_{x,y}$	-4.95	-5.15	-6.7	-6.07

整体而言，在溶液 pH 较低时，铝水解聚合形态通常是以八面体结构的 $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3^0$ 等形态存在，而在更高 pH 条件下则主要是以四面体 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 为主要存在形态。总之，随 pH 的变化，溶液中水解聚合铝形态分布也相应发生变化。不同溶液 pH 下铝水解产物形态含量*的变化如图 1-1 所示^[7]。

* 含量为质量分数。

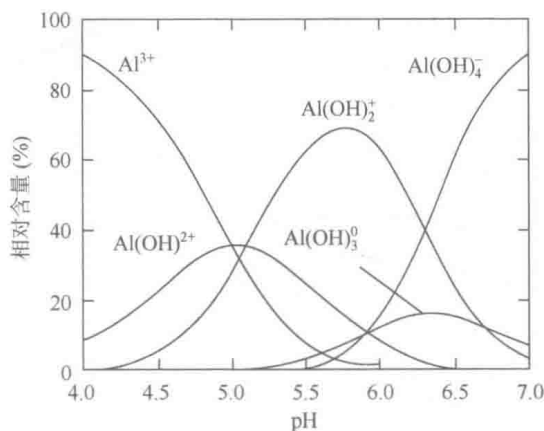


图 1-1 不同 Al (III) 水解形态含量随溶液 pH 的变化^[7]

实际上, 羟基铝离子在外界因素的促发下有强烈的聚合趋势。单核铝离子在水中趋于聚合生成初聚体及高聚体等多种羟基聚合形态。铝在水解聚合过程中, OH^- 作为配位体, 存有三对可提供的孤对电子, 可发生羟基桥联, 生成具有聚合结构的羟基铝离子, 且随溶液 pH 的升高或碱化度 (B) 的增加, 这种聚铝离子会继续生成复杂多变的各种羟基聚合物^[6]。

聚合铝离子可以看作是 Al (III) 在水中经水解聚合转化为氢氧化铝沉淀过程中出现的一系列动力学中间产物, 是在铝离子水解和聚合两个反应交替进行过程中形成的。水解反应的结果使得水解形态的电荷降低, 羟基增多, 因而为进一步聚合创造条件; 而聚合的结果使得离子电荷增大, 静电斥力阻碍进一步聚合, 因而有待于发生进一步水解; 如此交替进行, 在一定条件下, 最后可达到难溶氢氧化铝沉淀的终点。对于铝离子在水中发生的一系列水解、聚合直至沉淀的过程, 可综合表达为^[7]



1.2 羟基铝水解聚合形态、结构

多核聚合铝的存在最早是 1931 年, 由 Jander 与 Winkel 在测定碱式铝盐扩散系数的过程中提出^[8]。1952 年, Brosset 应用电位滴定, 并结合配位化学理论提出在铝水解溶液中存在一系列水解聚合形态, 最初假设分子式为 $[\text{Al}(\text{OH})_3]_n$, 其后在 1954 年又进一步明确提出在碱化度 ($B = [\text{OH}^-]/[\text{Al}]$) 为 2.5 的铝水解溶液中, 存在 $\text{Al}[\text{Al}_2(\text{OH})_5]_n^{(3+n)+}$ 或 $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$ 聚合形态^[9, 10]。此后, Matijevic 等^[11]还提出存在 $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$ 聚合形态。Hsu 等^[12, 13]采用化学络合、渗析实验以及 X 射线衍射等方法, 提出铝原子是以环状结构相连, 其最小结构单元是六元环状的

$\text{Al}_6(\text{OH})_{12}^{6+}$ 聚合物。Mesmer 和 Baes^[14]根据酸度测定结果认为, 在铝水解溶液中除存在 $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ 和 $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}^{7+}$ 外, 还有更大分子的聚合形态如 $\text{Al}_{14}(\text{OH})_{34}^{8+}$ 、 $\text{Al}_{15}(\text{OH})_{37}^{8+}$ 等存在。Patterson 和 Tyree^[15]采用光散射及浊度测定法研究了铝水解聚合形态转化, 进一步指出在 $10^{-2} \sim 10^{-5} \text{ mol/L}$ 、碱化度 B 为 $0.5 \sim 2.5$ 的水解铝溶液中存在 $\text{Al}_2 \sim \text{Al}_{13}$ 水解聚合物, 平均相对分子质量为 $256 \sim 1430$ 。到目前为止, 其他研究者根据他们的实验结果或推算结果也曾提出其他聚合形态, 如 $\text{Al}_2(\text{OH})_5^+$ 、 $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ 、 $\text{Al}_3(\text{OH})_8^+$ 、 $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$ 、 $\text{Al}_4(\text{OH})_8^{4+}$ 、 $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$ 、 $\text{Al}_6(\text{OH})_{12}^{6+}$ 、 $\text{Al}_7(\text{OH})_{16}^{5+}$ 、 $\text{Al}_9(\text{OH})_n^{(27-n)+}$ 、 $\text{Al}_{10}(\text{OH})_{22}^{8+}$ 、 $\text{Al}_{16}(\text{OH})_{38}^{10+}$ 等。此外, 还有氢氧化铝溶胶或沉淀 $[\text{Al}(\text{OH})_3]_n$ 等^[10, 16, 17]。

尽管不同研究者提出的羟基聚合铝形态不尽相同, 但是各形态大多是由不同研究者根据其实验结果推算出来的, 这些形态结构是否存在依然缺乏直接证明。然而, 很多研究提出, 铝的水解聚合最终形态是固态 $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ 。这种 $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ 可以以三种形式存在, 即一种无定形 $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{am})$, 两种结晶形态 $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ 及 $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ 。很多学者认为以往提出的各种铝水解聚合形态是以六元环为基本单元组成的, 而这部分六元环均是八面体结构。单体向六元环转化过程中出现的形态如图 1-2^[18]所示。

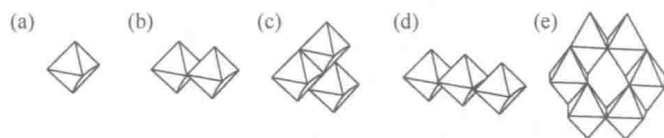


图 1-2 八面体铝单体 (a)、二聚体 (b)、紧密排列 (c)、线型三聚体 (d)、六聚体结构 (e)^[18]

如图 1-2 所示, 羟基铝在由单体逐渐向高聚体铝甚至最终沉淀转化的过程中均保持了以六元环为基本组成单元的拜尔石结构。该过程就是传统上的核链六元环结构转化模式。该模式的提出澄清了铝形态转化过程, 对铝水解聚合形态的认识起到了极大的推动作用。该观点以多核络合物的核链理论为基础, 符合结晶规律, 在地球化学、土壤学、地质、地矿等研究体系中得到了普遍认同^[19, 20]。

但是, 核磁共振 (NMR) 仪器的出现对这种传统的六元环转化模式提出了极大的挑战。该仪器可以明确鉴定 Keggin- Al_{13} 的结构 (图 1-3), 而传统的六元环结构转化理论无法阐述它的形成机理, 尤其是其中间四面体铝的形成过程^[5]。此外, 核链六元环理论也无法很好地说明 Keggin- Al_{13} 向凝胶高聚体尤其是三羟基铝沉淀的转化过程。NMR 可以直接无破坏地对铝水解聚合形态进行测定, 并且能直接给出结构信息。因此, Keggin- Al_{13} 的发现对铝的水溶液化学研究具有相当重要的

意义, 将铝的水解聚合研究引入更深的领域。

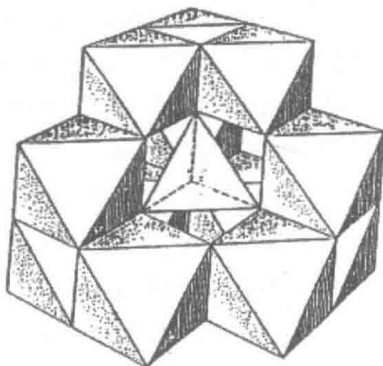


图 1-3 Keggin- Al_{13} 的结构模型

Akitt 等首次应用 ^{27}Al NMR 的特征谱峰来鉴别铝溶液中的聚合形态^[21]。最初研究表明, 在 Al 浓度为 $10^{-2} \sim 10^{-4} \text{ mol/L}$ 、碱化度 $B=0.5 \sim 2.5$ 的铝水解溶液中主要存在 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 、 $\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$ 、 $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$ 和 $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}(\text{H}_2\text{O})_x^{4+}$ 等水解聚合形态。之后, Akitt 和 Farthing^[22]进一步指出, 在 $B>2.0$ 的铝水解溶液中, 仅存在少量 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 和 $\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$, 以及大量 $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$ 聚合形态。Bottero 等^[23, 24]分别采用 ^{27}Al NMR、电位滴定、小角度 X 射线散射、红外光谱以及化学平衡模式计算等多种手段综合研究了 Al 浓度为 0.1 mol/L 、 $B=0.5 \sim 2.5$ 的铝水解溶液中的形态分布, 认为铝在其水解溶液中的存在形态主要为 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^{+}$ 、 $\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$ 、 $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{28}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ 和一种带电溶胶 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 并指出在 $B>2.0$ 的铝水解溶液中, Al_{13} 聚合形态可高达 70%~90%, 小角度 X 射线散射测得其回转半径为 $9.8 \text{ \AA}$, 对应的离子半径为 $12.6 \text{ \AA}$ 。Buffle 和 Parthasarathy 等^[25, 26]采用逐时络合比色、超滤膜分离及 ^{27}Al NMR 法进行综合研究, 指出在 $B=2.5$ 、Al 浓度为 $10^{-1} \sim 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的铝水解溶液中, $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$ 形态可达 80% 以上, 聚合物直径为 $10 \sim 20 \text{ \AA}$, 平均电荷为 $0.53 \sim 0.56$ 。此外, Baker 和 Figgis^[27]还提出, Keggin- Al_{13} 结构可能存在其他异构体。目前已经报道的 α 、 β 、 γ 、 δ 、 ε 五种 Keggin- Al_{13} 结构异构体, 如图 1-4 所示^[28]。Johansson 最早报道的 Keggin- Al_{13} 属于 ε 型异构体^[16]。

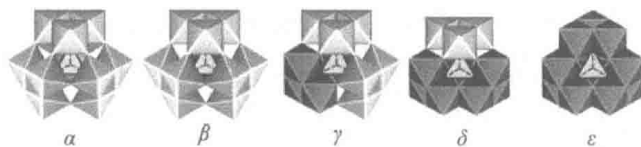


图 1-4 Keggin- Al_{13} 的五种异构体^[28]

Bertsch 与 Parker 等^[29-31]采用 ^{27}Al NMR 及 Ferron 比色法研究了铝水解溶液形态,认为溶液中主要聚合形态为 Al_{13} 和比 Al_{13} 更大的惰性形态,而这部分惰性形态与 Ferron 反应比 Al_{13} 反应速率更慢。Schönherr 等^[32]采用 ^{27}Al NMR 直接测定结果证实,在 $B > 2.0$ 的铝水解溶液中 Al_{13} 聚合形态为优势形态。Bottero 等^[33-35]的研究结果表明, Al_{13} 聚合形态在 B 为 $2.0 \sim 2.5$ 的铝水解溶液中占优势,在 $B < 2.3$ 的铝水解溶液中, Al_{13} 形态以离散的球形颗粒存在于溶液中,并具有一定稳定性。 $B = 2.5$ 的铝水解溶液在熟化 1.5 h 后,小角度 X 射线散射测定结果表明溶液为多相非均匀体系。在 $2.3 < B < 2.6$ 的溶液中, Al_{13} 聚合物通过降低其电荷,以及从水合壳层中去除 Cl^- ,开始逐渐聚集成线型球簇链束结构,经熟化而成为二维片晶甚至三维立体结构。在 $B > 2.6$ 时,即由凝胶向沉淀转化,生成无定形以至 $[\text{Al}_2(\text{OH})_6]_n$ 晶体,其全部为八面体结构。小角度 X 射线散射对上述 $B = 2.0 \sim 2.6$ 的铝水解溶液中 Al_{13} 聚合形态的分形维数 D_f 的测定结果表明,在 $B = 2.0$ 的铝水解溶液中 Al_{13} 聚合物以离散形态存在;在 $B = 2.5$ 或 $\text{pH} = 4.5$ 时 Al_{13} 形成二维线型簇链束聚集微粒,分形维数 $D_f = 1.43$;在 $B = 2.6$ 或 $\text{pH} > 6$ 时则形成更密实的三维结构,分形维数 $D_f = 1.85$ 。形成的 Al_{13} 聚合物簇链束聚集集体结构模型如图 1-5 所示^[33, 35]。

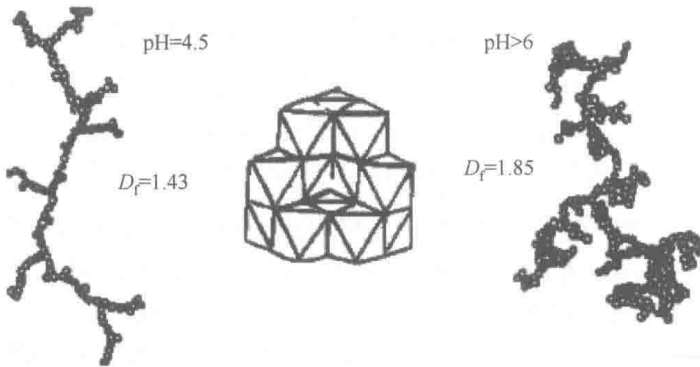


图 1-5 Al_{13} 聚合物结构模型(中)及其簇链束聚集体的分形结构(左、右)^[33, 35]

对上述关于 Keggin- Al_{13} 形貌结构及转化过程的推论,葛小鹏^[36]利用原子力显微镜(AFM)对高 Al_{13} 含量的羟基聚合铝形貌进行了分析,其结果在一定程度上验证了 Bottero 等的实验推论^[33-35]。AFM 测定分析结果如图 1-6 所示^[36]。

近年来,一些研究还表明,在高碱化度($B > 2.5$)的铝水解溶液中除已经证实的 Al_{13} 聚合形态之外,还可能存在其他未知聚合形态。Turner^[37, 38]和 Tsai 与 Hsu^[39, 40]分别观察到聚合铝溶液在长期室温熟化过程中会生成其他未知聚合形态。酸解及 Ferron 逐时络合比色法证实这些未知形态比 Al_{13} 形态更稳定。Fitzgerald 和 Johnson^[41]在聚合氯化铝溶液中也观察到与以上结果类似的聚合铝形态。Akitt 等^[42-44]用金属铝合成制备的聚合铝溶液经放置及熟化后检测出类 Al_{13} 聚合形态。

其他研究也表明^[45, 46], 在高温合成或熟化条件下制备的聚合铝溶液 (Al 浓度 > 0.1mol/L) 中, 存在一些比 Al_{13} 聚合形态更大的类 Al_{13} 形态, 如 Al_{p1} 、 Al_{p2} 、 Al_{p3} 等, 并认为它们是 Al_{13} 的缩聚产物。Fu 与 Nazar^[46]发现, 在 85℃ 下用金属铝合成制备的聚合铝溶液中, 首先观察到 Al_{p1} 形态出现, 但 Al_{p1} 随反应时间延长而消失, 并且随之出现 Al_{p2} 和 Al_{p3} 形态。结构分析结果表明, Al_{p1} 属于 Al_{13} 的缺陷结构, 即失去一个八面体结构而形成 $\text{Al}_{12}\text{O}_{39}$ 的结构单元。而 Al_{p2} 则是由两个 Al_{p1} 结构单元组成的。三种形态的 NMR 分析结果表明, Al_{p1} 、 Al_{p2} 、 Al_{p3} 形态的化学位移分别为 64.5ppm、70.2ppm 和 75.6ppm。因此, 这些更大的类 Al_{13} 形态是 Al_{13} 聚合形态在高温条件下进行的热转化过程中由 Al_{p1} 中间形态向 Al_{p2} 缩聚形态, 并最终向 Al_{p3} 转化的结果, 其结构模型如图 1-7 所示^[46]。

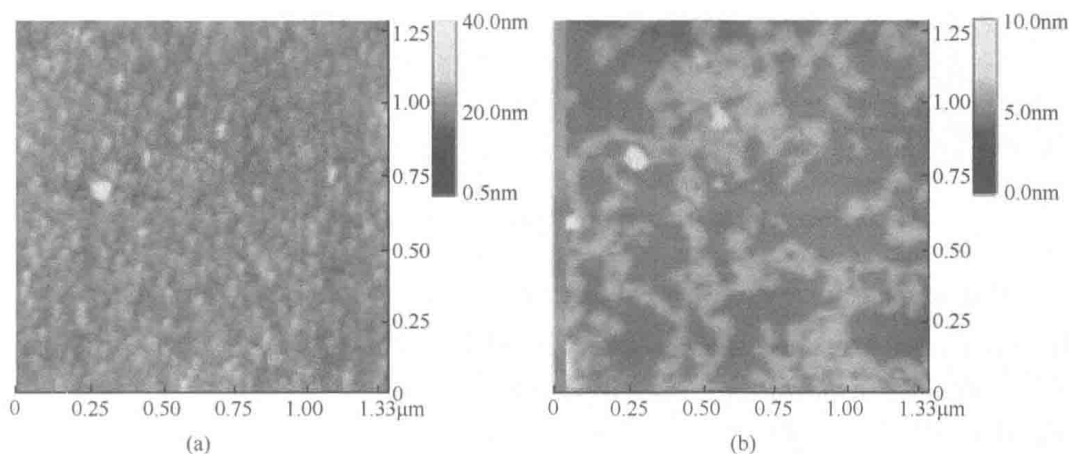


图 1-6 高碱化度 ($B=2.0$) 及熟化时间为 1h 条件下聚合氯化铝的微观形貌 (a); 高碱化度 ($B=2.5$) 及熟化时间为 24h 条件下聚合氯化铝的微观形貌 (b) ^[36]

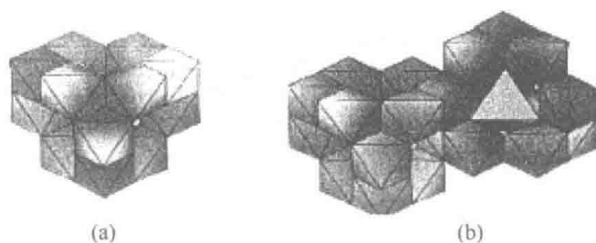


图 1-7 具有 Al_{13} “缺陷”的 Al_{p1} 结构 (a) 和由两个 Al_{p1} 结合形成的 Al_{p2} 结构 (b) ^[46]

近几年, 有关 Al_{13} 结构聚合形态的研究又有了新进展。Rowsell 与 Nazar^[47]在上述 Al_{p1} 、 Al_{p2} 、 Al_{p3} 形态研究的基础上, 又报道了 Al_{p1} 、 Al_{p2} 两种形态的晶构, 得到了 $\text{Al}_{30}\text{O}_8(\text{OH})_{56}(\text{H}_2\text{O})_{26}^{18+}$ (Al_{30} , 即 Al_{p2}) 聚阳离子形态。Taulelle 等^[48, 49]也