

Preparation and Application of
Nano Polyaluminum Chloride Flocculant

纳米聚合氯化铝絮凝剂 制备及应用

高宝玉 等编著



化学工业出版社

**Preparation and Application of
Nano Polyaluminum Chloride Flocculant**

纳米聚合氯化铝絮凝剂 制备及应用

高宝玉 等编著



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书首次全面论述了纳米 Al_{13} 絮凝剂的絮凝基础理论、制备工艺和应用技术。内容包括：铝盐混凝剂概述，聚合氯化铝中纳米 Al_{13} 形态分离纯化及表征， Al_{13} 的混凝效果， Al_{13} 形成絮体的生长、破碎及再生能力，絮体分形特性，多次投加工工艺对 Al_{13} 混凝行为和絮体特性的影响， Al_{13} 在混凝/超滤联合工艺中的应用，聚硅酸对 Al_{13} 混凝行为及混凝/超滤工艺的影响，以及 Al_{13} 混凝剂的应用。

本书适于从事水和废水处理、絮凝剂生产及应用、应用化学、环境化学等方面研究及生产实践的科技人员参考，也可供高等学校相关专业师生参阅。

图书在版编目 (CIP) 数据

纳米聚合氯化铝絮凝剂制备及应用/高宝玉等编著.
北京：化学工业出版社，2016.11
ISBN 978-7-122-28291-0

I. ①纳… II. ①高… III. ①纳米技术-聚合-氯化
铝-絮凝剂-制备 IV. ①TQ047.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 250105 号

责任编辑：刘 婧 刘兴春
责任校对：王素芹

装帧设计：王晓宇

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）
印 刷：北京永鑫印刷有限责任公司
装 订：三河市宇新装订厂
710mm×1000mm 1/16 印张 12½ 字数 199 千字
2017 年 2 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899
网 址：<http://www.cip.com.cn>
凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：68.00 元

版权所有 违者必究

I 前言 I

I. FOREWORD I

目前,世界性水资源短缺与水质污染问题日趋加剧,由于水质质量、水资源可持续利用以及水污染治理问题是关系到国家社会安定、经济可持续发展的重大问题,因而受到了世界各国政府的高度重视,这极大地促进了世界水处理药剂的迅速发展,市场需求迅速增长,产品应用范围逐年扩展。

聚合铝盐是目前国内外水处理行业中广泛使用的无机高分子混凝剂,我国目前用于水处理中的聚合铝盐的年用量在 $1 \times 10^6 \text{ t}$ 以上,且随着我国国民经济的迅速发展和净水要求的不断提高,其用量逐年增大。聚合铝盐是铝盐在水溶液中经过水解-聚合作用形成的羟基多核配合物,它由单体、二聚体、多聚体及部分聚十三铝(用 Al_{13} 表示)等铝的羟基配合物组成,其中 Al_{13} {即 $[\text{Al}_{12}\text{AlO}_4(\text{OH})_{24}]^{7+}$ } 形态的粒度已鉴定为约 2.5nm,他们时常结合成线性及枝状的聚集体, Al_{13} 形态的聚集体尺寸通常在几十至几百纳米。由于处于纳米级的 Al_{13} 形态及聚集体投入水中后可在一定时间内具有稳定性而保持原有形态,并能取得优良的净水效果。因此, Al_{13} 形态及聚集体被认为是聚合铝盐中最佳凝集-混凝成分,其含量可反映产品的有效性。

纳米 Al_{13} 絮凝剂是通过对传统聚合铝絮凝剂中 Al_{13} 聚合体分离提纯的一种絮凝剂,在最佳条件下,纳米 Al_{13} 絮凝剂中 Al_{13} 聚合体含量可以高达 99%。 Al_{13} 聚合体是铝盐的水解溶液最稳定的水解聚合形态,其分子式为 $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}]^{7+}$,它是由 12 个六配位的八面体铝原子围绕着 1 个四配位铝原子通过羟基桥键结合而成的“核环”状结构。比较而言, Al_{13} 聚合体具有更高的表面电荷,并能通过降低电荷以及水合层中 Cl^- ,逐渐聚集形成纤细状的线性球簇链束,因此被认为具有更强的电中和和吸附架桥能力。目前对 Al_{13} 形态的研究已扩展到了水化学、地球化学及土壤化学等领域,而不局限于水处理混凝技术领域,由于 Al_{13} 形态单元粒度仅为 2.5nm,还被广泛应用到纳米材料和黏土矿物等领域。

高含量 Al_{13} 形态的絮凝剂成为目前国内外制造聚合铝盐产品追求的目标。深入开展 Al_{13} 形态在混凝行为方面的特效功能研究,为水处理领域提供一种纳

米级高效能的新型聚合铝盐混凝剂，成为了当前水和废水处理领域的热点问题之一，也是新型、高效和经济的絮凝剂的主要发展方向。“十一五”期间，我国针对纳米 Al_{13} 设立了专门的“863 计划”，即“纳米型无机高分子絮凝剂制备技术”，主要是围绕优化制备高纯度纳米 Al_{13} 形态的方法及纳米 Al_{13} 形态的鉴定、生成转化规律及其分离、提纯方法等展开工作。

目前，现有技术制备的聚合铝盐混凝剂中含有大量的单体及低聚体铝的羟基配合物， Al_{13} 形态的含量较低，当其投入水中后，由于稀释及 pH 值升高，将迅速发生水解，向生成初聚体及低聚体方向发展，或直接转化生成沉淀物 $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{am})$ 以及 $[\text{nAl}(\text{OH})_3(\text{am})]$ ，因而其净水效果欠佳。另外， Al_{13} 形态与其他聚合形态的铝的羟基配合物在净水行为、效果和机理等方面也存在较大的差异。所以，目前研制开发高 Al_{13} 形态的聚合铝盐混凝剂，并对 Al_{13} 形态的物化性能、混凝行为和净水效果进行深入研究，符合我国混凝剂产业创新和发展政策，该新型高效混凝剂的研制成功必将为我国的水工业做出新贡献。

本书编著者历年所在的研究团队与我国絮凝剂的研发和成长同步。自 20 世纪 80 年代末以来，承担了 20 余项国家级和省部级相关研究课题，在絮凝剂的基础研究、产品开发、生产工艺和工程应用等诸多方面都进行了全方位的研究。在絮凝剂研究领域已培养博士研究生 10 余名和硕士研究生 30 余名，发表研究论文已有 400 余篇，申请国家发明专利 30 余项（其中已授权 20 余项），有多项研究成果获得了国家级和省部级奖励。本书最主要的目的是把历年研究成果加以汇集，形成一本较为系统的纳米 Al_{13} 絮凝剂专著，求得有关同行专家的指正与讨论。本书首次全面论述了纳米 Al_{13} 絮凝剂的絮凝基础理论、制备工艺和应用技术，希望本书的出版能为我国纳米 Al_{13} 絮凝剂的研制、开发和应用有所帮助。

本书共分 9 章，在粗略回顾了铝盐絮凝剂在世界及我国的发展的基础上，分别介绍了聚合氯化铝中纳米 Al_{13} 形态分离纯化及表征， Al_{13} 的混凝效果， Al_{13} 形成絮体的生长、破碎及再生能力，絮体分形特性，多次投加工艺对 Al_{13} 混凝行为和絮体特性的影响， Al_{13} 在混凝/超滤联合工艺中的应用，聚硅酸对 Al_{13} 混凝行为及混凝/超滤工艺的影响，以及 Al_{13} 混凝剂的应用。

本书由高宝玉、岳钦艳、王燕等编著，全书由高宝玉统一修改定稿。本书是编著者所在研究团队和数十位研究生近 20 多年来在铝盐高分子絮凝剂领域从基础研究到制备工艺和水及废水处理应用全方位的科技活动和研究成果的总

结，期望本书的出版对我国絮凝剂的发展研究起到借鉴促进作用。

限于编著者的水平和学识，书中难免有不妥和疏漏之处，敬请专家和读者不吝指正。

编著者

2016年8月

目录

CONTENTS

1 铝盐混凝剂概述	001
1.1 铝盐混凝剂发展	001
1.2 Al_{13} 的研究与发展	003
1.3 铝的水溶液化学特征	004
1.3.1 铝的水解特性	004
1.3.2 铝的聚合特性	005
1.4 聚合铝盐混凝剂生成机制	007
1.4.1 “六元环”结构模型	007
1.4.2 Al_{13} 结构模型	009
1.5 聚合氯化铝中 Al_{13} 的分离提纯方法	014
1.5.1 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ba}^{2+}$ 置换法	014
1.5.2 乙醇-丙酮混合溶剂法	014
1.5.3 凝胶色谱法	014
1.6 聚合氯化铝中铝形态表征方法	015
1.6.1 逐时络合比色法	015
1.6.2 核磁共振法	016
1.6.3 光散射法	018
1.7 铝盐混凝基础理论	019
1.7.1 凝聚混凝原理	019
1.7.2 混凝反应动力学	022
1.7.3 凝聚混凝作用机制	026
1.8 絮体特性研究	028
1.9 膜分离技术	029
1.9.1 传统混凝工艺面临的问题和挑战	029
1.9.2 膜分离技术的发展	030
1.9.3 膜分离技术的分类及特点	032

1.9.4	超滤膜工作原理及操作方式	033
1.9.5	膜污染	034
1.10	混凝/超滤联合工艺	035
	参考文献	037
2	聚合氯化铝中纳米 Al_{13} 形态分离纯化及表征	042
2.1	聚合氯化铝中纳米 Al_{13} 形态分离纯化及表征	042
2.1.1	$\text{SO}_4^{2-}/\text{Ba}^{2+}$ 置换法	042
2.1.2	乙醇-丙酮混合溶剂法	042
2.1.3	超滤分离法	043
2.1.4	层析柱分离法	043
2.2	聚合氯化铝中 Al_{13} 形态的分离纯化方法的比较	044
2.2.1	Al-Ferron 逐时络合比色法对 Al_b 的测定结果	044
2.2.2	^{27}Al NMR 图谱分析及鉴定结果	044
2.2.3	TEM 对 Al_{13} 结构形貌的表征结果	045
2.2.4	粒度分布测定结果	046
2.2.5	水处理效果初步比较	048
2.3	凝胶色谱法分离 Al_{13} 形态影响因素	048
2.3.1	研究方法	048
2.3.2	洗脱速率对分离效果的影响	049
2.3.3	洗脱液 pH 值的改变对分离效果的影响	053
2.3.4	洗脱液离子强度的改变对分离效果的影响	057
2.3.5	聚合氯化铝的碱化度对分离效果的影响	058
2.4	聚合氯化铝中 Al_{13} 形态水解稳定性的研究	060
2.4.1	稀释倍数对铝形态分布的影响	060
2.4.2	稀释介质 pH 值对铝形态分布的影响	061
2.4.3	水解过程研究	063
	参考文献	069
3	Al_{13} 的混凝效果	070
3.1	Al_{13} 处理模拟染料废水效果	070
3.1.1	投加量对脱色率的影响	070
3.1.2	pH 值对脱色率的影响	072

3.2	Al_{13} 处理腐殖酸(HA)模拟水样效果	074
3.2.1	投加量对HA去除效果的影响	074
3.2.2	pH值对HA去除效果的影响	075
3.3	Al_{13} 处理黄河水实际水样效果	076
3.3.1	中国北方春季黄河水水质指标	076
3.3.2	投加量对混凝效果的影响	077
3.3.3	pH值对混凝效果的影响	079
3.4	Al_{13} 处理小清河水效果研究	081
3.5	Al_{13} 处理含油废水效果	082
3.6	残留铝含量	083
3.7	凝聚混凝作用机理	085
3.7.1	扩散吸附速率和凝聚絮凝形态	085
3.7.2	电中和能力	086
3.7.3	卷扫絮凝和黏结架桥	086
3.7.4	表面络合模式	087
	参考文献	089
4	Al_{13} 形成絮体的生长、破碎及再生能力	090
4.1	材料与方法	091
4.1.1	混凝动态过程监测	091
4.1.2	絮体破碎再生实验	093
4.2	Al_{13} 处理模拟染料废水的混凝动态过程	093
4.2.1	不同投加量下的混凝动态过程	093
4.2.2	不同pH值下的混凝动态过程	097
4.2.3	Al_{13} 处理模拟染料废水的絮体破碎及恢复	099
4.3	Al_{13} 处理腐殖酸模拟水样的混凝动态过程	100
4.3.1	混凝剂投加量对絮体生长过程的影响	100
4.3.2	pH值对絮体生长过程的影响	101
4.3.3	剪切力对絮体破碎和再生的影响	104
4.3.4	pH值对絮体破碎的影响	107
4.4	Al_{13} 处理黄河实际水样絮体特性	110
4.4.1	混凝对黄河水絮体粒径分布的影响	110

4.4.2	剪切力对黄河水粒径的影响	112
4.4.3	pH 值对黄河水粒径的影响	114
	参考文献	118
5	絮体分形特性	120
5.1	材料与方法	120
5.1.1	混凝实验设置	120
5.1.2	混凝在线监测	120
5.1.3	絮体破碎再生实验	121
5.2	HA 絮体的分形特性	121
5.2.1	聚合氯化铝和 Al_{13} 形成絮体分形结构比较	121
5.2.2	pH 值对絮体分形维数的影响	123
5.2.3	絮体生长、破碎及再生过程中分形维数的变化	124
5.3	黄河水样絮体的分形特性	128
5.3.1	混凝剂投加量对絮体分形维数的影响	128
5.3.2	pH 值对絮体分形维数的影响	128
5.3.3	絮体分形维数动态过程研究	130
	参考文献	132
6	多次投加工工艺对 Al_{13} 混凝行为和絮体特性的影响	133
6.1	多次投加工工艺对混凝效果的影响	133
6.2	多次投加工工艺对絮体再生能力和分形结构的影响	135
6.2.1	多次投加工工艺对絮体再生能力的影响	136
6.2.2	多次投加工工艺对絮体分形结构的影响	137
6.3	剪切力对多次投加工工艺中絮体特性的影响	139
6.3.1	剪切力对二次投加工工艺中絮体破碎和再生的影响	139
6.3.2	剪切力对二次投加工工艺中絮体分形结构的影响	143
	参考文献	145
7	Al_{13} 在混凝/超滤联合工艺中的应用	146
7.1	材料与方法	146
7.1.1	混凝-超滤工艺	146
7.1.2	超滤参数设置	146
7.1.3	膜污染阻力分析	147

7.2 混凝/超滤联用工艺处理效果	148
7.2.1 混凝(沉淀)/超滤工艺对 HA 的去除效果	148
7.2.2 混凝/超滤工艺对 HA 的去除效果	149
7.3 混凝/超滤联用工艺膜污染分析	150
7.3.1 混凝(沉淀)/超滤工艺膜污染分析	150
7.3.2 混凝/超滤工艺中膜污染分析	152
7.3.3 剪切力对混凝/超滤工艺中膜污染的影响	156
参考文献	167
8 聚硅酸对 Al_{13} 混凝行为及混凝/超滤工艺的影响	168
8.1 材料与方法	169
8.1.1 混凝剂的制备	169
8.1.2 絮体破碎再生实验	169
8.1.3 混凝/超滤实验	169
8.1.4 超滤参数设置	170
8.2 絮体特性	170
8.2.1 絮体破碎和再生能力	170
8.2.2 絮体分形结构	174
8.3 聚硅铝盐混凝剂在混凝/超滤工艺中的应用	175
8.3.1 混凝(沉淀)工艺的出水粒径分析	175
8.3.2 混凝(沉淀)预处理对膜污染的影响	176
8.3.3 混凝(沉淀)/超滤中膜污染阻力分析	177
参考文献	179
9 Al_{13} 混凝剂的应用	180
参考文献	189

铝盐混凝剂概述

1.1 铝盐混凝剂发展

混凝是目前水与废水处理的一种广泛使用的方法，且有着悠久的历史。混凝单元是水处理工艺中至关重要的环节，它能够显著影响最终的出水质量和生产成本，是环境工程学科中的重要科技开发领域^[1]。

混凝剂的种类和性质影响混凝单元的效率和运行成本，因此很长一段时间，国内外研究学者均致力于混凝剂的开发和研制工作中。整体来看，混凝剂的发展趋势为从无机低分子混凝剂向无机高分子混凝剂发展、从简单的无机高分子混凝剂向复合混凝剂发展。目前常用的混凝剂种类很多，按化学成分可分为无机和有机两大类，如表 1-1 所列。

表 1-1 混凝剂的类型及名称

类型		名称	
无机型	无机盐类	硫酸铝、硫酸铝钾、硫酸铁、氯化铁、氯化铝、碳酸镁	
	碱类	碳酸钠、氢氧化钠、石灰	
	金属氢氧化物类	氢氧化铝、氢氧化铁	
	固体细粉	高岭土、膨润土、酸性白土、炭黑、飘尘	
	高分子类	阴离子型	活化硅酸(AS)、聚合硅酸(PS)
		阳离子型	聚合氯化铝(PAC)、聚合硫酸铝(PAS)、聚合氯化铁(PFC)、聚合硫酸铁(PFS)、聚合磷酸铝(PAP)、聚合磷酸铁(PFP)

续表

类型			名称
无机型	高分子类	无机复合型	聚合氯化铝铁(PAFC)、聚合硫酸铝铁(PAFS)、聚合硅酸铝(PASI)、聚合硅酸铁(PFSI)、聚合硅酸铝铁(PAFSI)、聚合磷酸铝(PAFP)
		无机有机复合型	聚合铝-聚丙烯酰胺、聚合铁-聚丙烯酰胺、聚合铝-甲壳素、聚合铁-甲壳素、聚合铝-阳离子有机高分子、聚合铁-阳离子有机高分子
有机型	天然类		淀粉、动物胶、纤维素的衍生物、腐殖酸钠
	人工合成类	阴离子型	聚丙烯酸、海藻酸钠(SA)、羧酸乙烯共聚物、聚乙烯苯磺酸
		阳离子型	聚乙烯吡啶、胺与环氧氯丙烷缩聚物、聚丙烯酰胺阳离子化衍生物
		非离子型	聚丙烯酰胺(PAM)、尿素甲醛聚合物、水溶性淀粉、聚氧化乙烯(PEO)
	两性型		明胶、蛋白质、干乳酪等蛋白质、改性聚丙烯酰胺

其中，无机混凝剂以其无毒、原料易得及其价格低廉等优势一直在饮用水、工业水的净化处理以及地下水、废水淤泥的脱水处理中得到广泛应用。19 世纪末期，美国将硫酸铝用于给水处理工艺中并取得专利，硫酸铝以其卓越的混凝沉降性被广泛采用，成为给水和废水处理工艺中的主要无机混凝剂。目前，全世界的硫酸铝的年产量大约为 $4 \times 10^6 \sim 5 \times 10^6 \text{ t}$ ，主要应用于给水和废水的混凝处理。我国常用的用于饮用水净化的明矾就是硫酸铝和硫酸钾或者硫酸铵的复合盐类，但是主要应用于给水处理，在工业用水和废水的处理工艺中应用较少。铝盐混凝剂已经成为最常用最广泛的水处理药剂，其中明矾在我国以及中东地区作为混凝剂的历史已经有几千年，人类首次使用硫酸铝进行净水实验是在 1827 年。到 20 世纪初期，采用混凝剂进行给水处理的快滤池进入实践中，之后，在 1929 年铝酸钠逐渐作为混凝剂被采用^[2]。

随着长期的实践，人们逐渐对铝盐的水解聚合反应和混凝机理有了一定的认识，发现采用硫酸铝等传统铝盐混凝剂时，在投入到水体中后，铝盐混凝剂的水解和聚合反应会强烈地影响水体中胶体物的脱稳过程，因而不能达到预期最佳的混凝效果。在这种情况下，无机高分子铝盐混凝剂在低分子铝盐混凝剂的基础上发展起来。从 20 世纪 30 年代以来，前苏联、

日本、德国等国家陆续开始研究铝的碱式盐,并将这种碱式盐应用于给水处理工艺中。随后,在实验室通过各种方法制备出了不同的碱式铝盐,如羟基铝、络合铝等,并逐渐将它们应用于净水工艺中。20世纪60年代,日本率先将无机聚合铝盐混凝剂聚合氯化铝(PAC)应用到实际水处理工艺中;到20世纪70年代中期以后,日本给水处理中PAC的使用超过了明矾^[3~6]。我国也是研制PAC较早的国家之一,从20世纪60年代开始研究。哈尔滨自来水公司等单位在1964年用铝灰试制“碱式络合铝盐”^[7],不久之后,沈阳市组成饮水洁净小组开展了羟基氯化铝的试制研究工作^[8]。

到20世纪70年代的中期以后,世界上很多国家已经把聚合铝当成一种非常重要的无机高分子混凝剂并给予了肯定的评价。目前聚合氯化铝(PAC)已经逐步取代明矾、氯化铝、硫酸铝等传统铝盐混凝剂,成为水处理工艺中最广泛使用的水处理药剂。我国目前用于水处理工艺的PAC的年用量约为 $5 \times 10^5 \text{ t}$,并且随着我国经济迅速发展以及净水要求的不断提高,PAC的用量逐年增大。高分子聚合铝盐混凝剂的研制和应用标志着铝盐混凝剂的研究进入了一个新的领域和阶段,中间经历了从铝盐到无机高分子铝盐再到复合高分子铝盐的发展历程。

1.2 Al_{13} 的研究与发展

20世纪90年代初期,随着现代科学技术发展以及无机高分子混凝剂的广泛应用,人们对无机高分子混凝剂的聚合形态以及混凝机理做了大量的研究,发现无论是在结构特征、混凝机理,还是混凝行为效果方面都和传统的铝盐凝聚剂存在着本质的区别。研究结果^[9,10]表明,PAC溶液中存在的数种铝形态可以相互转化,主要分为单体铝 $\{\text{Al}^{3+}$ 、 $[\text{Al}(\text{OH})]^{2+}$ 、 $[\text{Al}(\text{OH})_2]^{+}\}$ 、二聚体铝 $\{[\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{4+}\}$ 以及聚十三铝 $\{[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$,简称 Al_{13} 聚合形态)和 Al_{13} 聚集体等。其中 Al_{13} 形态单个分子的粒度已经被鉴定为2.5nm,其聚集体的粒度为50~200nm。这种纳米级的 Al_{13} 及其聚集体形态在投入水中后,可以在一定的时间内具有稳定性而且能够保持其原有形态,能够取得优良的净水效果。大量的混凝科学研究以及应用实践结果表明, Al_{13} 形态是

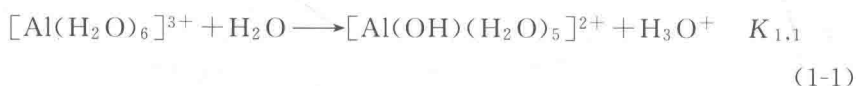
PAC 中最佳的凝聚混凝形态, Al_{13} 含量的多少可以反映 PAC 制品的混凝行为和效能^[10,11], 所以制备纯度的 Al_{13} 已经成为今后 PAC 生产工艺的追求目标。 Al_{13} 聚合形态已经成为目前国内外研究学者关注的前沿热点问题。

“十一五”期间, 我国针对纳米 Al_{13} 设立了专门的“863 课题”, 即“纳米型无机高分子絮凝剂制备技术”, 主要是围绕优化制备高纯度纳米 Al_{13} 形态的方法及纳米 Al_{13} 形态的鉴定、生成转化规律及其分离、提纯方法等展开工作, 通过这个课题, 达到了预期的目标, 合成出了高 Al_{13} 形态含量的 PAC。目前, 国内外对于高 Al_{13} 形态含量的 PAC 的制备方法及技术、 Al_{13} 形态的分离提纯及它的鉴定方法已经有了比较成熟的研究^[12~20]。近几年, 关于 Al_{13} 的混凝行为和效果也有了部分报道^[21~23], 但大部分只是对 Al_{13} 去除颗粒、悬浮物以及可溶性有机物的效率做了简单的研究, 关于 Al_{13} 的混凝行为和机理及其在水处理工艺中的应用还没有较为系统和深入的研究。

1.3 铝的水溶液化学特征

1.3.1 铝的水解特性

铝离子在水溶液中通常是以水合络离子形式存在, 如在酸性稀水溶液中 ($\text{pH} < 3$), 铝与 6 个水分子配位结合而生成水合铝络离子 $\{[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}\}$, $\text{pH} > 4$ 时, 水合铝络离子将随之发生一系列的逐级水解反应, 释放 H^+ 并导致水溶液 pH 降低, 如式 (1-1) ~ 式 (1-3)。



在较高 pH 时还会发生如式 (1-4) 的反应:



式中, $K_{x,y}$ ——逐级水解平衡常数, 其生成形态取决于溶液的 pH 值及铝浓度。

表 1-2 列出了各步反应的铝的水解平衡常数^[24]。

表 1-2 铝的水解平衡常数 (25℃)

水解反应	lgK
$\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Al}(\text{OH})]^{2+} + \text{H}^+$	-4.95
$\text{Al}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Al}(\text{OH})_2]^+ + 2\text{H}^+$	-10.1
$\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Al}(\text{OH})_3]^0 + 3\text{H}^+$	-16.8
$\text{Al}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Al}(\text{OH})_4]^- + 4\text{H}^+$	-22.87
$\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3(\text{三水铝石}) + 3\text{H}^+$	-7.74

值得指出的是^[24]，不同文献所提供的 lgK 值有所不同，如 $\lg K_{1,1}$ 从 -4.89 到 -5.10 不等，这主要由各研究者测定时的实验条件不同所致。

一般，当 $\text{Al}(\text{III}) < 10^{-4} \text{ mol/L}$ 、pH 值为 3~5 时，水中铝水解优势形态以单体络离子为主，如 Al^{3+} 、 $[\text{Al}(\text{OH})]^{2+}$ 、 $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$ 等；在 pH 值为 7~8 时，铝水解优势形态以新生成的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 凝胶沉淀物为主；当 $\text{pH} > 8$ 时，以铝酸阴离子 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 为主^[25~27]。

1.3.2 铝的聚合特性

在铝水解反应过程中，生成的单体羟基铝络离子在水中强烈趋于聚合反应生成二聚体、低聚体及高聚体等多种羟基聚合形态，如水解单体 $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ 发生水解聚合反应生成二聚体，平衡反应为：



聚合反应结果是在两相邻单体羟基铝络离子的羟基之间架桥形成一对具有共同边的八面体结构，二聚体结构特征如图 1-1 所示。随溶液 pH 值的升高或 OH/Al 增加，铝水解聚合反应会延续而生成复杂多变的各种羟基聚合物。

铝水解缩聚反应及生成物组成取决于多种环境因素，其中最主要是溶液 pH 值或 OH/Al (碱化度, B)。因此，对铝水解聚合反应过程，目前存在多种不同观点，其中一些观点可简单概括为以下反应步骤：a. 单体羟基络离子水解缩聚生成二聚体；b. 单体与二聚体沿二聚体的 a、b 晶轴方向进一步定向水解聚合，生成具有二维或单层三水铝石结构的各种羟基聚合物；c. 平行定向的二维或三水铝石铝层之间沿 c 晶轴相互聚合生成具

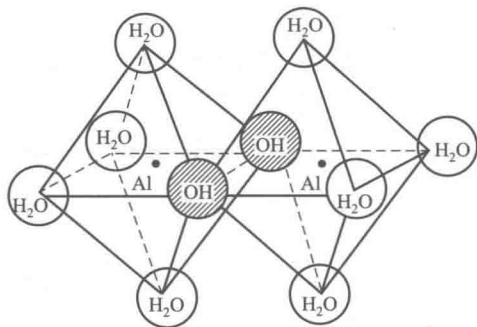


图 1-1 $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$ 形态结构图^[24]

有三维结构的各种羟基聚合物；d. 各形态间继续进行聚合而生成无定形凝胶沉淀物^[24,28]。

根据 Al-Ferron 逐时络合比色法测定结果，铝的水解形态大致可分为： Al_a 单体形态、 Al_b 二维片状聚合形态和 Al_c 三维凝胶形态 3 种类型。在 $OH/Al < 3$ 的铝溶液中，可同时存在多种不同类型的水解羟基络离子。一般认为在低铝浓度 ($Al < 10^{-4} \text{ mol/L}$) 的酸性或碱性溶液中，铝水解优势形态为单体羟基络离子^[29,30]，单体形态随 pH 值变化的分布如图 1-2 所示。在较高铝浓度 ($Al > 10^{-3} \text{ mol/L}$) 及高 B 值溶液中 ($OH/Al > 2.0$)，铝的水解优势形态以其聚合形态为主^[31~35]。因此，在特定铝浓度及 OH/Al 时，3 种形态具有相对不同比例的分布关系。

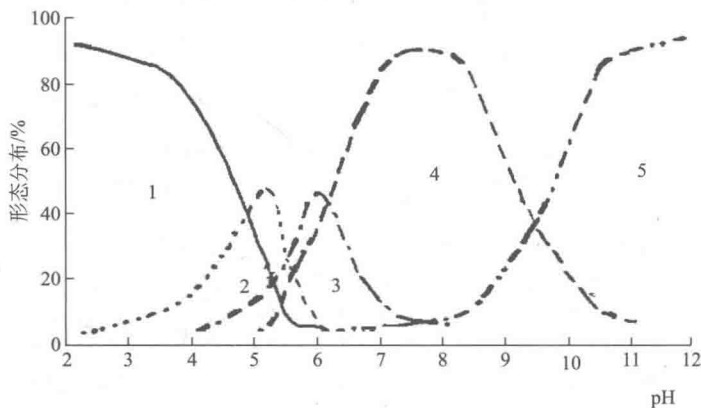


图 1-2 单体铝形态分布与 pH 值的相关关系^[25]

1— $[Al(H_2O)]^{3+}$ ；2— $[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+}$
3— $[Al(OH)_2(H_2O)_4]^+$ ；4— $Al(OH)_3$ ；5— $[Al(OH)_4]^-$