

文章编号:1000-4734(2010)01-0067-10

含钙铝铁水解聚合产物的矿物学研究Ⅲ:  
陈化对形态的影响刘世荣<sup>1</sup>, 章兴华<sup>2, 3\*</sup>, 孙传敏<sup>2</sup>, 龚国洪<sup>1</sup>, 雷平<sup>4</sup>, 陆洋<sup>5</sup>, 杨鸿波<sup>5</sup>

(1. 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002;

2. 成都理工大学 地球科学学院, 四川 成都 610059; 3. 贵州省监狱管理局, 贵州 贵阳 550002;

4. 贵州师范大学 理化测试中心, 贵州 贵阳 550001; 5. 贵州省理化测试分析研究中心, 贵州 贵阳 550002)

**摘要:**用透射电镜、扫描电镜、热分析及矿物谱学等手段对含钙铝铁水解聚合产物(含微量硅)合成初期样品及其陈化9年后样品组成物相的形态演化进行了观察对比研究。结果表明,含钙铝铁溶液合成初期迅速形成类钙矾石双羟合结构体,其结构中部分 $\text{Al}^{3+}$ 被 $\text{Fe}^{3+}$ 取代, $\text{SO}_4^{2-}$ 阴离子被 $\text{Cl}^-$ 离子替代,无定形的铝铁共聚物、铝硅共聚物和多种铝、铁、钙氢氧化物(氧化物)微晶竞争存在。缺氧条件下铝铁水解产物的演化由于氯、钙离子的存在而与文献的报道有所不同。陈化改变了含钙聚合铝(铁)溶液中的长程有序结构。其中的类钙矾石双羟合结构体在高 $\text{Cl}^-$ 、低pH环境下长期陈化过程经历了溶解-再结晶作用。大量的铁微晶相溶解形成富铝水羟合铁(ferrihydrite)胶体结构, $\text{Cl}^-$ 与 $\text{Ca}^{2+}$ 以键合或共沉淀方式进入富铝水羟合铁(ferrihydrite)相。富铝水羟合铁(ferrihydrite)胶体最终的结晶相还是 $\beta\text{-FeOOH}$ 。

**关键词:**含钙铝铁水解聚合产物;陈化;溶解-再结晶;纳米胶体颗粒;类钙矾石双羟合结构体;富铝水羟合铁(ferrihydrite)

中图分类号:O648.14;P579 文献标识码:A

**作者简介:**刘世荣,男,1965年生,研究员,博士,主要研究方向,微束分析技术研究微观成矿特征。E-mail:liushirong@vip.gyig.ac.cn

从20世纪90年代后含钙聚合铝(铁)(PAF-CCa)迅速成为统治中国净水剂市场的产品。

$\text{Fe}(\text{III})$ 溶液在表生条件下多种水解产物最终将形成铁的氧化物<sup>[1]</sup>。 $\text{Fe}(\text{III})$ 溶液的共存阳离子 $\text{Al}(\text{III})$ 等对水解有复杂的影响。 $\text{Al}(\text{III})$ 的存在可以阻止部分水解的 $\text{Fe}(\text{III})$ 溶液向最终铁氧化物形态转变而保持以 $\text{Fe}(\text{III})$ 聚合物的热力学亚稳定状态长达数年<sup>[2]</sup>。而正是这种亚稳定态的处于纳米级的 $\text{Al}(\text{III})$ - $\text{Fe}(\text{III})$ 水解聚合产物是性能优良的絮凝剂<sup>[3]</sup>和蒙托石柱撑剂<sup>[4]</sup>,在水处理及催化剂领域有着重要用途。

我们用高铝水泥作为铝源,以硫酸厂红尘作为铁源生产含钙聚合氯化铝铁产品<sup>[3]</sup>。本研究

以透射电镜、扫描电镜、能谱分析、X射线粉晶衍射等分析手段,从矿物学角度研究了PAFCCa的物相结构,考查了不同物相中结晶的组成<sup>[5]</sup>。为了考查这类液态溶胶产物究竟能保持亚稳定态多长时间,陈化过程形态结构有何变化,它们用作絮凝剂在自然水体沉降后的最终水解形态究竟如何,本文通过矿物谱学、热分析及电镜等手段对密封放置了9年之后仍然处于浓胶体状的样品进行了表征,以研究陈化对其有序结构的影响。

## 1 实验

### 1.1 样品制备

产物合成见文献[6]。合成初期产物为液态溶胶相,以聚乙烯小口瓶室温密封保存。陈化9年后样品分为上层液态溶胶相(4/5体积)和下层凝胶相(1/5体积)。合成初期,产物的 $\text{Al}/\text{Fe}$ 摩尔比为2.5:1。由于铁富集于凝胶相,陈化后溶

收稿日期:2009-06-14

基金项目:贵州省优秀科技教育人才省长专项资金项目([2009]04号);四川省重点学科资助项目(SZD0407)

\*通讯作者,E-mail:xiuwaz@163.com

胶相的 Al/Fe 摩尔比增大为 3:1。以水浴进行干燥,陈化前后样品的性质变化见表 1。

表 1 含钙氯化铝铁水解产品的物性陈化前后随时间的变化  
Table 1. Some features alteration as ageing of dried samples of calcium-containing poly-aluminum-ferric-chloride hydrolysates

样品	水浴上干燥时间/h	颜色	状态	潮解情况
合成初期	4~6(短)	土黄褐	块状	潮解慢,仅在表面进行
陈化9年	6~8(长)	棕褐红	凝胶状	空气中暴露后即成液状

## 1.2 仪器和观察

由 JEM-2000FX II 高分辨率透射电镜与 Oxford Link ISIS 能谱仪进行溶液的 TEM-EDS 实验。加速电压 180 kV,用 Link ISIS 能谱仪分析样品微区,束斑 30~100 nm。

取待测聚合氯化铁(PFC)及聚合氯化铝铁(PAFC)溶液 2 mL,用等体积无水乙醇稀释以超声波分散后涂附于预先镀有石墨的微筛铜网上,干燥后进行电镜观察及检测。

由 KYKY-4000B 型扫描电镜, TN5400 型 X 射线能谱仪进行溶液的 SEM-EDS 实验。样品置于室温下风干后研磨成粉,用双面胶贴于铝制样品台上,镀碳膜。25 kV 下采集能谱。靶区束斑 1  $\mu\text{m}$ 。

由 D/max 2000 型全自动 X 射线衍射仪进行溶液风干样的 XRD 检测。Cu 靶,电压 40 kV,电流 20 mA,连续扫描,扫描速度 6~8  $^{\circ}/\text{min}$ ,扫描范围 2~60 $^{\circ}$ 。样品置于室温下风干后研磨至 200 目,置于样品座上用玻片压平。

由 NICOLET MAGNA IR-750 型付里叶变换红外光谱仪进行溶液风干样的 FTIR 检测。中红外光谱的扫描范围 4000~400  $\text{cm}^{-1}$ ,扫描次数 32 次,分辨率 4  $\text{cm}^{-1}$ 。样品置于室温下风干后与 KBr 共同研磨压片。

由 SETARAM TGA-92 型热分析仪进行溶液

风干样的热分析,升温速率 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

## 2 结果

扫描电镜和透射电镜分析结果清楚的揭示了 PAFCCa 产品合成初期样品及陈化 9 年后多种生成物相的形态特征。

扫描电镜图象及能谱分析结果显示(图 1、表 2) PAFCCa 合成初期样品中主要分为两相:Al/Fe 摩尔比为 1:2.8 的白色颗粒,与 Al/Fe 摩尔比为 3.3:1 黑色胶体,Ca 分散在这两相中。原料所含的少量 Si 只存在于黑色胶体相,Cl 则均匀分布于两相,以平衡正电荷。

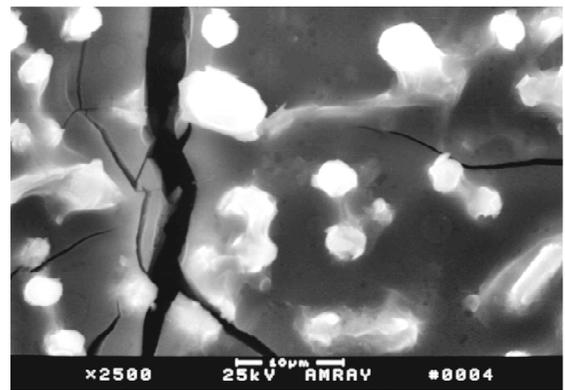


图 1 合成初期样品中含钙铝铁水解产物的 SEM 照片

Fig. 1. SEM photo of calcium-containing poly-aluminum-ferric-chloride hydrolysates.

表 2 合成初期样品中白色颗粒物与黑色胶体区的成分分析

Table 2. Energy dispersive spectroscopy of white particles and black colloidal in SEM photo

区域	Al	Si	Cl	Ca	Fe	Al/Fe 摩尔比	备注
白色颗粒区	9.10	-	53.31	12.18	25.4	1:2.8	多点平均结果
黑色胶体区	27.21	1.63	52.61	10.41	8.15	3.3:1	多点平均结果

透射电镜下,可见 PAFCCa 合成初期样品中主要形态有两大类:

(1) 大小在 200~300 nm 的针铁矿呈竹排状

(图 2a),类钙矾石双羟合矿物集合体呈毛发状(图 2a)<sup>[7]</sup>;大小在 1  $\mu\text{m}$  左右的针铁矿呈棒槌状(图 2b)<sup>[8]</sup>,小于 100 nm 的  $\beta$  针铁矿( $\beta\text{-FeOOH}$ )

微晶<sup>[9]</sup>; 水羟合铁 (Ferrihydrite) 呈放射状 (图 2c)<sup>[10]</sup>。Murphy (1976) 等多种阴离子铁盐胶体溶液的系列研究表明<sup>[11]</sup>, 无论是水羟合铁, 还是正方针铁矿, 它们都由最先生成的球状胶体颗粒连接生长为针状、棒状, 然后再并列生长为竹排

状, 最终结晶为竹排状针铁矿、棒槌状针铁矿或 X 状正方针铁矿; (2) 大小仅约几纳米的微小质点及其球粒状集合体 (图 2d)。赵华章等的原子力显微图像表明<sup>[12]</sup>, 铝钙异核水合共聚物为大小在 100 nm 左右的球粒状集合体。

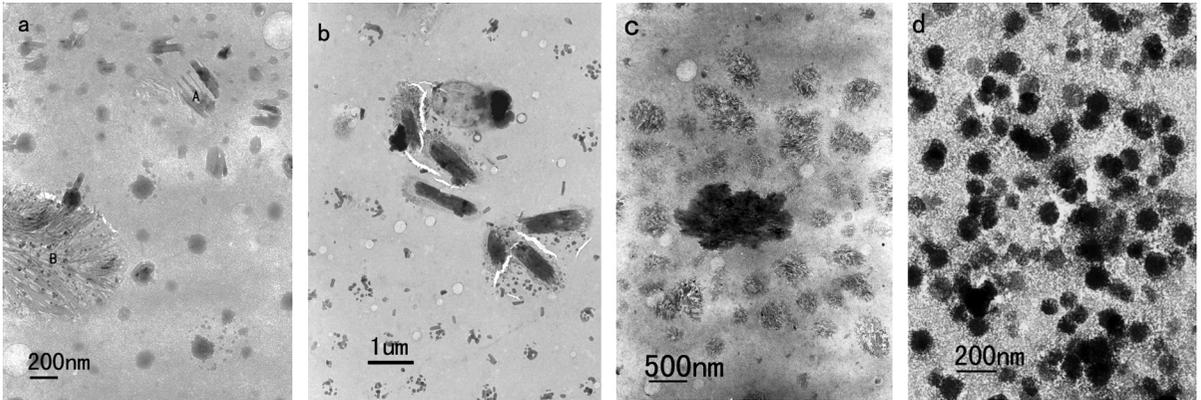


图 2 电子透射图象 a、b、c、d 显示合成初期样品中的各种微晶相

Fig. 2. Various micro-crystals in Transmission Electron Microscopy at the beginning of synthesis of calcium-containing poly-aluminum-ferric-chloride hydrolysates.

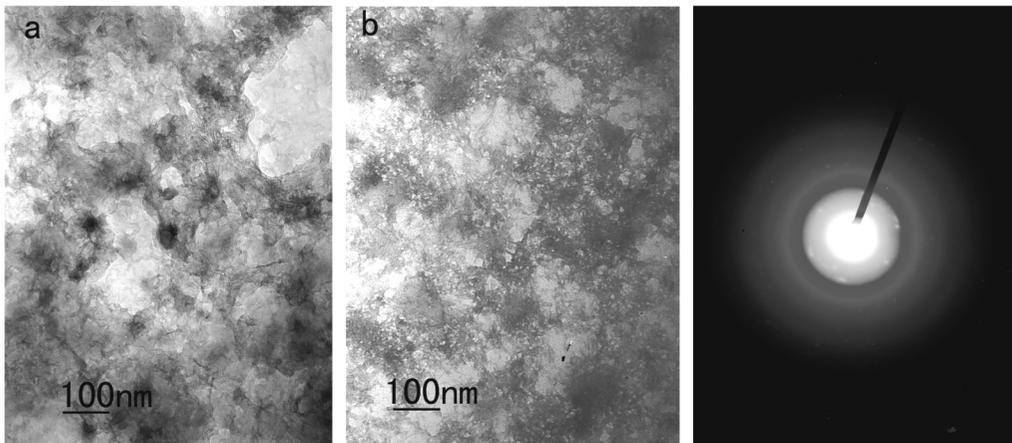


图 3 陈化 9 年之后, 上层溶胶相 (a) 和下层凝胶相 (b) 的透射电镜照片

Fig. 3. After being aged for nine years under acid and sealing condition, nearly all micro-crystals in sol and gel phase disappeared.

陈化 9 年后, 样品中铝、铁、钙氢氧化物 (氧化物) 微晶相几乎都全部消失, 絮状体全部取而代之 (图 3a、b)。絮状物的电子显微镜选区电子衍射图主要由非晶衍射环组成, 含少量弱衍射斑点。这表明絮状物主要是无定形体, 含有少量弱结晶相。能谱分析结果表明 (表 3), 溶胶相中铝含量高于凝胶相, Cl、Fe、Ca 在两相絮状物中的分布基本均匀。这说明铁微晶相在陈化过程中逐渐溶解形成无定形体。

本研究首次在陈化 9 年后 PAFCCa 溶胶相中

发现含硅的铝钙微晶集合体。透射电镜的电子图像显示其外形呈球粒状, 大小约为 250 nm, 球粒内部包含大量约 10 nm 的微小颗粒 (图 4), 其选区电子衍射图具有典型的多晶电子衍射特征, 成分分析 (表 3) 显示其中主要含 Si、其次为 Al 和 Ca, 几乎不含 Fe, 说明球粒内部大量的微小颗粒为含硅的铝钙结晶体。图 4 中黑色颗粒物及其周围胶体的能谱分析结果 (表 3) 表明; 两者成分迥异。含硅的铝钙结晶体周围胶体的高 Cl、低 Ca、低 Fe 环境表明它是阳离子性质的聚合物。

表3 陈化9年后上层溶胶相和下层凝胶相及溶胶相中含硅的铝钙结晶体成分

Table 3. Energy Dispersive Spectroscopy of sol and gel phase and Si-Al-Ca micro-crystal appears in the sol phase in TEM photo after being aged for nine years

区域	Al	Si	Cl	Ca	Fe	Al/Fe 摩尔比	备注
图3a 上层溶胶相	35.14	3.98	15.21	19.29	26.67	1:0.76	多点平均结果
图3b 下层凝胶相	20.04	4.19	19.70	26.79	29.27	1:1.46	多点平均结果
图4 中黑色球体	9.74	65.27	15.43	7.74	0.66	\	
图4 中黑色球体四周胶体	18.19	8.04	55.71	13.90	3.86	\	

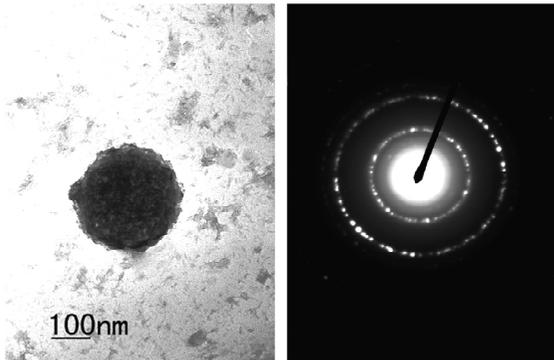


图4 陈化9年后样品溶胶相中硅铝钙结合使原本呈分散相的微量硅集中成为含硅的铝钙结晶体

Fig. 4. After being aged for nine years, Si-Al-Ca micro-crystal appears in the sol phase.

X射线衍射分析表明,合成初期的PAFCCa产品物相组成复杂,形成的结晶相多(图5a)。最明显的特点就是存在代表 $\text{Ca}_3\text{Al}(\text{Fe})_2(\text{OH})_{12}$ 的5.115衍射峰,它的存在表明,Ca分别参与了Al、Fe两相的共聚,形成了类钙矾石双羟合结构体<sup>[5]</sup>。但仍有Al、Fe、Ca离子以简单离子存在,干燥样中 $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

等结晶峰(表4)的出现就是证明。

陈化9年后样品分为上层液态溶胶相(4/5体积)和下层凝胶相(1/5体积)。X射线衍射显示上层溶胶相全是无定形体(图5b),有6线富铝水羟合铁(ferrihydrite)的特征漫峰<sup>[1]</sup>,而代表Al、Fe、Ca三相共聚产物、以及代表简单离子存在的 $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等结晶峰全部消失,说明溶胶相在陈化9年之后不再是长程有序。下层凝胶相XRD图谱与上层溶胶相相似,但有明显的 $\beta\text{-FeOOH}$ 晶体衍射峰出现(图5c)。与其单晶图谱不同的是本样品结晶沿(110)面发育良好,却缺少(310)、(521)及(541)面的结晶线<sup>[1]</sup>。这表明,在Si、Al、Ca共存的 $\text{Cl}^-$ 阴离子环境中, $\beta\text{-FeOOH}$ 仍然是最终结晶相态,只不过其结晶受到制约。XRD检测结果还证实,陈化9年后,大量Al、Fe都是以无定形富铝水羟合铁(ferrihydrite)存在,但这种短程有序结构似乎与Ca、特别是 $\text{Cl}^-$ 阴离子有某种联系,使得它们在干燥过程中不能形成 $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等含水化合物结晶。

表4 含钙铝铁水解产物的XRD衍射图谱中各样品结构相的检索结果

Table 4. Structural phase of calcium-containing poly-aluminum-ferric-chloride hydrolysates according to their XRD patterns

合成初期						陈化后溶胶相			陈化后凝胶相			
d/nm	I/I <sub>0</sub>	d/nm	I/I <sub>0</sub>	d/nm	I/I <sub>0</sub>	结构相	d/nm	I/I <sub>0</sub>	结构相	d/nm	I/I <sub>0</sub>	结构相
0.5116	100	0.4427	31	0.1700	22	$\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{OH})_{12}$	0.2570	88		0.7493	100	
0.4818	89	0.5440	20	0.3493	25	$\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.2257	86		0.3333	40	
0.3294	7	0.3248	63	0.2310	35	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.1509	44		0.2632	41	$\beta\text{-FeOOH}$
0.2801	57	0.5440	20	0.2999	72	$\text{Ca}_4\text{Fe}_9\text{O}_{17}$	0.2901	100		0.2533	37	
0.2833	44	0.3056	57	0.2146	24	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.2464	84		0.2210	34	
0.6029	41	0.3193	23	0.1940	25	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.2117	78	ferrihydrite	0.1991	26	ferrihydrite
0.2310	35	0.2053	27	0.5.116	100	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$						
0.2562	33	0.2542	29	0.3193	23	$\text{CaAl}_2\text{Fe}_4\text{O}_{10}$						
0.2696	22	0.7019	29	0.1820	28	$\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_2\text{O}_5$						

注:部分峰有重叠。

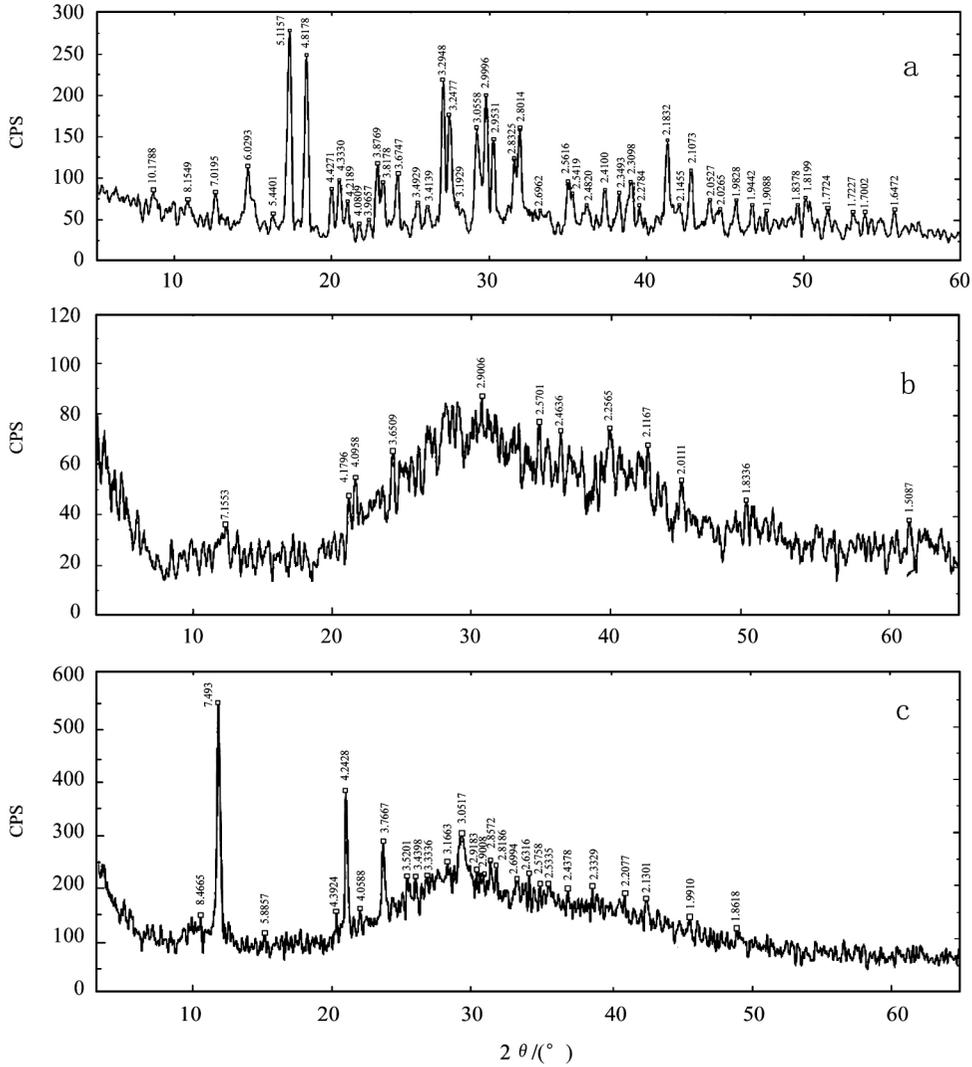


图 5. 合成初期含钙铝铁水解产物的 XRD 图谱 a 陈化 9 年后样品分为上层溶胶相 XRD 图谱 b 和下层凝胶相 XRD 图谱 c

Fig. 5. XRD patterns of calcium-containing poly-aluminum-ferri-chloride hydrolysates (a); after being aged in the sol (b); and after being aged in the gel (c).

热重分析(图 6a)表明,合成初期 PAFCCa 的脱水分为 2 个阶段。前阶段脱水(约 100 ~ 350 °C),总脱水量 48%。大于 400 °C 后开始脱 Cl<sup>[13,14]</sup>失重约 4%。从氯钙矾石 Ca<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(Cl)<sub>6</sub>(OH)<sub>12</sub>·26H<sub>2</sub>O 分子式计算,其结构水含量为 45.93%。我们的前期研究表明,PAFCCa 分别在其 DTG 曲线上的 125 °C 和 180 °C 两个脱水速率(肩)峰可以作为判别其中有无钙矾石结构体或是相对量多少的标志之一<sup>[15]</sup>。结合 XRD 衍射谱检索(表 4)有 Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>、Ca<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub> 两相的情况,热重分析支持有类钙矾石双羟合结构体生成<sup>[16]</sup>。

陈化后样品中溶胶相(图 6b)与凝胶相(图 6c)的失水量分别为 59%、50.5%,大于 400 °C 后失重分别为 8.5% 和 7%。结合 XRD 测定结果说明,陈化后溶胶相中主要是高含水的富铝水羟合铁(ferrihydrite),凝胶相中除富铝水羟合铁(ferrihydrite)外尚有 β-FeOOH 结晶相。

2110 cm<sup>-1</sup>峰是液态水的 v<sub>2</sub> + v<sub>L</sub> 组合振动<sup>[17]</sup>。合成初期 PAFCCa 中(图 7a)2160 cm<sup>-1</sup>峰类似于钙矾石的 2160 cm<sup>-1</sup>峰<sup>[12,18]</sup>,该峰因大量氢键使水分子的 OH 伸缩振动频率明显偏低所致。由于钙矾石结构中 Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub> 柱体的表面完全由配位水分子所覆盖<sup>[19]</sup>,这些水分子之间形成大量氢

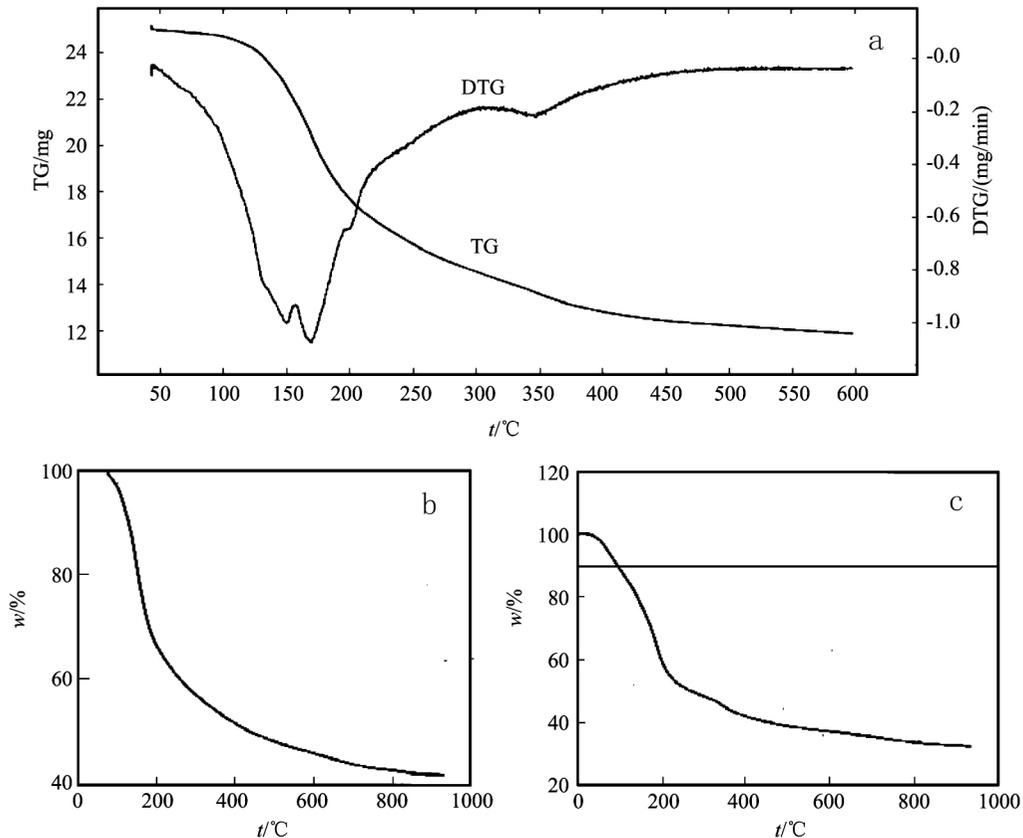


图6 含钙铝铁水解产物的TG-DTG曲线:a. 合成初期;b. 陈化9年溶胶相;c. 陈化9年凝胶相  
Fig. 6. TG-DTG thermal analysis spectroscopy of calcium-containing poly-aluminum-ferric-chloride hydrolysates.

(a) before synthesis; (b) after being aged in the sol; (c) after being aged in the gel.

键,因此,产生  $2160\text{ cm}^{-1}$  峰。至于该峰较纯水的  $2110\text{ cm}^{-1}$  峰移向高频,是由于水分子与钙相连之故<sup>[20]</sup>。红外光谱表明其中铝铁也形成相互取代的羟基络合物<sup>[21]</sup>这些结果支持合成初期有铁取代铝的类钙矾石组双羟合矿物结构形成。

陈化9年之后,无论是溶胶相(图7b)还是凝胶相(图7c)的红外光谱中活性基团的振动与合成初期都有明显区别,两相中  $2160\text{ cm}^{-1}$  峰都全部消失,类钙矾石双羟合结构体不再存在。溶胶相中代表 Si-O 桥氧的非对称伸缩振动的  $1138\text{ cm}^{-1}$  很强,这完全支持了电镜及点能谱分析溶胶相中有含钙的硅铝微晶相的观察结果。

### 3 讨论

体系中的铝钙硅等非铁形态物被水羟合铁(ferrihydrite)通过吸附(配位)或是通过结构共聚所保留,因此,ferrihydrite 内部有序和(或)溶解的反应活性被抑制。在溶液中起作用的非铁形态物通常与 Fe(III) 形态物竞争在亚成核离子或正在生长的晶体上的沉积位置,从而阻碍针铁矿的成

核与生长。非铁形态物的影响(特别是阻碍影响)在室温下特别显著,但随温度的升高变弱。在室温下,非铁形态物将阻止水羟合铁(ferrihydrite)的转变长达数月乃至数年之久<sup>[22]</sup>。

#### 3.1 Al 离子对 Fe 氢氧化物形态相互转变的影响

不同的 XRD 谱线的展宽现象表明,低取代的铝促进而高取代的铝阻碍赤铁矿的结晶沿结晶学的轴方向生长,通过少量较小体积铝离子进入八面体位置有利于消除晶格间的应力(扭曲),在最高铝取代的情况下,结晶的生长被强烈的阻止。初始的共沉淀物有别于它们相应的水合氧化物的机械混合物<sup>[23]</sup>。本实验条件与文献报道相似,结合试验产物的 XRD 图谱认定,陈化9年的 PAFC-Ca 沉淀是铝取代的水羟合铁(ferrihydrite)。

铝对 Fe 氢氧化物形态相互转变的影响研究<sup>[24, 25]</sup>还表明:铝阻止水羟合铁(ferrihydrite)转变成更好结晶的相,在室温和 pH5~7 条件下,少量的铝(即  $\text{Al}/(\text{Al} + \text{Fe}) = 0.05$ ) 就能阻止水羟合铁

(ferrihydrite) 的转变长达数年之久。共沉淀的 Al 比起已经产生了水羟合铁 (ferrihydrite) 后再加入的 Al 有更大的禁阻作用<sup>[26]</sup>。聚合态的铝阻碍任

何形态的 FeOOH 的结晶<sup>[2]</sup>。因此 本实验样品在陈化 9 年之后依然保持无定形状态与存在聚合态的铝相关。

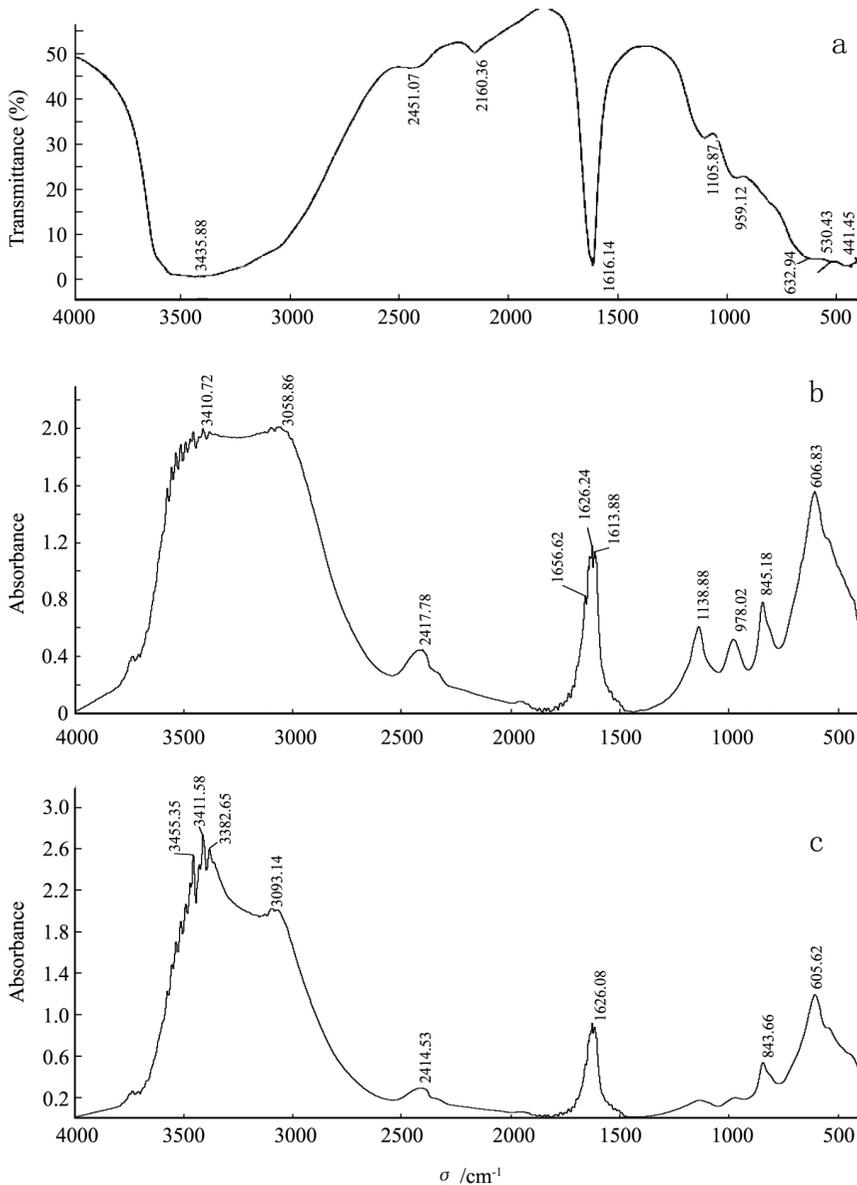


图 7 含钙铝铁水解产物的 IR 谱图: a 合成初期; b 陈化 9 年溶胶相; c 陈化 9 年凝胶相  
 Fig. 7. IR spectroscopy of Calcium-containing poly-aluminum-ferrihydrite hydrolysis products.  
 (a) before synthesis; (b) after being aged in the sol; (c) after being aged in the gel.

### 3.2 Ca 离子对 Al、Fe 氢氧化物形态相互转变的影响

钙与铝铁氧共存时,可形成氯钙矾石和铁取代的氯钙矾石矿物<sup>[27]</sup>。在本实验的 Ca-Al-Fe-OH-Cl 这种人工合成体系中,类钙矾石合成物的分子式可能是  $\{Ca_6 [(AlFe)_2 (OH)_4 Cl_2]_3 \cdot 20H_2O\}^{[5]}$ 。其结构中的  $Ca_3Al_2(OH)_{12}$  相或者是

$Ca_3Fe_2(OH)_{12}$  相互相联结 交替而成  $Ca_3 [Al_xFe_{1-x}(OH)_6]_2$  柱体相。柱体间隙即管道中由 Cl 离子取代  $SO_4^{2-}$ 。鉴于电荷平衡,Cl 离子的个数多于  $SO_4^{2-}$  离子,由于柱体与其间 Cl 离子以氢键相联,且 Cl 离子的半径 (0.181 nm) 小于  $SO_4^{2-}$  离子 (0.230 nm),因此晶体形状和晶胞体积的大小都发生变化, $Ca_3 [Al_xFe_{1-x}(OH)_6]_2$  相结构发生扭曲和变形 柱体单元晶胞只有钙矾石的一半 造成

$d_{211}$ 面 0.5104 nm 衍射线成为最强峰。

### 3.3 Si、Ca 离子对 Al、Fe 氢氧化物形态相互转变的影响

在本实验条件下,  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  形主要是形成六配位数化合物, 通过 Ca 离子相互联接形成类钙矾石双羟合结构的合成物。但在酸性和大量  $\text{Cl}^-$  离子存在环境下, 长期陈化后 Si-O-Al 氧桥的键合强于 Ca 离子对  $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$  八面体间、或是对  $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$  八面体与  $\text{Fe}(\text{OH})_6^{3-}$  八面体间的联结。因此, 溶液中少量的 Si 在微酸性溶胶相环境下趋向于与其中 Al、Ca 结合, 形成带阳离子性质的含钙硅铝结晶相聚合体。

### 3.4 陈化-溶解-再结晶机理

本实验条件下, 合成初期, 由于中和界面 pH 的不均匀性, 局部 pH 的中性或碱性环境有利于类钙矾石组双羟合结构体的形成。但因溶液的最终 pH 为酸性, 长期陈化会导致类钙矾石组双羟合结构体的逐渐分解, 形成富铝水羟合铁 (ferrihydrite)。根据 XRD 检测结果推测, 其中的氯、钙离子与这种纳米级富铝水羟合铁 (ferrihydrite) 保持着短程有序的胶体结构, 使得它们在干燥过程中不能形成  $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  等含水化合物结晶。

由水羟合铁 (ferrihydrite) 颗粒物形成  $\beta\text{-FeOOH}$  是通过了溶解-再结晶过程。由酸对水羟合铁 (ferrihydrite) 颗粒的分裂使它们分散成为低分子量的  $\text{Fe}(\text{III})$  单聚体形态物, 它们就是  $\beta\text{-FeOOH}$  结晶的生长单元, 这种溶解(解聚)过程在体系的 pH 值降低时更加有利, 而这在水解过程发生初期是相伴存在的<sup>[1]</sup>。

溶液中形成的聚铁阳离子在随后的陈化中也

受到  $\text{Cl}^-$  阴离子的影响。具有大离子半径的  $\text{Cl}^-$  阴离子 (0.181 nm) 有利于形成以边长为 0.5 nm 的正方形为特征的正方针铁矿结构<sup>[1]</sup>。正方针铁矿生长模式的一个基本特征是存在着既是正方针铁矿又是(聚多核颗粒)水羟合铁 (ferrihydrite) 的同一种结构生长单元, 这种结构单元被称为“结构萌芽”, 具有与  $\text{Fe}_3\text{O}_2(\text{OH})_2\text{Cl}$  同样的化学计量组成<sup>[24]</sup>。这种“结构萌芽”直接与  $\text{Cl}^-$  离子相连, 该  $\text{Cl}^-$  离子在外球圈层的连接位置具有最小的能量<sup>[28]</sup>。本实验对长期陈化后凝胶相的 X 光衍射证实, 富铝水羟合铁 (ferrihydrite) 胶体最终的结晶相还是  $\beta\text{-FeOOH}$ 。

## 4 结 论

在含钙铝铁溶液合成初期迅速形成类钙矾石双羟合结构体, 其结构中部分  $\text{Al}^{3+}$  被  $\text{Fe}^{3+}$  取代、 $\text{SO}_4^{2-}$  阴离子被  $\text{Cl}^-$  离子替代, 无定形的铝铁共聚物、铝硅共聚物和多种铝、铁、钙氢氧化物(氧化物)微晶竞争存在。

缺氧条件下铝铁水解产物的演化由于氯、钙离子的存在而与文献的报道有所不同。陈化改变了 PAFCCa 溶液中的长程有序结构。其中的结构体在高  $\text{Cl}^-$ 、低 pH 环境下长期陈化过程中经历了溶解-再结晶作用。大量的铁微晶相溶解形成富铝水羟合铁 (ferrihydrite) 胶体结构,  $\text{Cl}^-$  与 Ca 以键合或共沉淀方式进入富铝水羟合铁 (ferrihydrite) 相。

硅在密封和酸性条件下与铝、钙结合, 使原本呈分散相的 Si 集中成为带阳离子性质的结晶相聚合体。

长期陈化后富铝水羟合铁 (ferrihydrite) 胶体的最终结晶相还是  $\beta\text{-FeOOH}$ 。总体而言, 含钙铝铁溶液最终还是受 Fe-Al 水解的历程所控制。

## 参 考 文 献:

- [1] Conell R M, Schwertmann U. *The Iron Oxides* [M]. Weinheim: VCH Verlag, 1996.
- [2] Singh S S, Kodama H. Effect of the presence of aluminum ions in iron solutions on the formation of iron oxyhydroxides (FeOOH) at room temperature under acidic environment [J]. *Clays and Clay Minerals*, 1994, 42(5): 606-613.
- [3] 章兴华, 等. 高聚合氯化铝铁复合絮凝剂及其生产方法 [P]. 1996 ZL95119000. 8.
- [4] Dong Yuanzhao, et al. Preparation and characterization of hydroxy-FeAl pillared clays [J]. *Clays and Clay Minerals*, 1993, 41(3): 317-327.
- [5] 章兴华, 等. 含钙铝铁水解聚合产物的矿物学研究 I: 形态和物相 [J]. *矿物学报*, 2009, 29(2): 259-267.
- [6] 高宝玉, 等. 聚合氯化铝铁絮凝剂的性能研究 [J]. *环境化学*, 1994, 13(5): 415-420.
- [7] Barrett S J, Macphree D E, et al. XRD, EDX and IR analysis of solid solutions between thaumasite and ettringite [J]. *Cement and Concrete Research*, 2002, 32: 719-730.
- [8] Murphy P J, Posner A M, Quirk J P. Characterization of partially hydrolyzed ferric chloride solutions [J]. *J Colloid and Interface Science*, 1976, 56(2): 284-297.
- [9] Atkinson R J, et al. Crystal nucleation and growth in hydralyzing Fe(III) chloride solutions [J]. *Clays and Clay Minerals*, 1977, 25: 49-56.
- [10] 王濮, 等. 系统矿物学(上册) [M]. 北京: 地质出版社, 1982: 645.
- [11] Murphy P J, Posner A M, Quirk J P. Characterization of hydrolyzed ferric ion solutions [J]. *J Colloid and Interface Science*, 1976, 56(2): 312-319.
- [12] 赵华章, 葛晓鹏, 梁兆坤, 蒋展鹏. 钙对聚合氯化铝中铝形态分布及结构形貌的影响 [J]. *科学通报*, 2004, 49(9): 854-857.
- [13] Paterson E, Swaffield R, Clark D R. Thermal decomposition of synthetic akaganic  $\beta$ -FeOOH [J]. *Thermochim Acta*, 1982, 54: 201-211.
- [14] Naono H, Fujiwara R, et al. Micropore formation due to thermal decomposition of acicular microcrystals of  $\beta$ -FeOOH [J]. *J Colloid Interface Sci*, 1982, 87: 317-332.
- [15] 江虹, 章兴华, 孙传敏, 等. 含钙铝铁水解聚合产物的矿物学研究 II: 热分解特性 [J]. *矿物学报*, 2009, 29(3): 380-386.
- [16] Taylor H F W. Crystal structures of some double hydroxide minerals [J]. *Mineralogical Magazine*, 1973, 39(304): 377-389.
- [17] Loppi S E, et al. Infrared spectra of  $H_2^{16}O$ ,  $H_2^{18}O$ ,  $D_2O$  in the liquid phase by single-pass attenuated total internal reflection spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 2004, 60: 2611-2619.
- [18] Trezza M A, Lavat A E. Analysis of the system  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 2H_2O - CaCO_3 \cdot H_2O$  by FTIR spectroscopy [J]. *Cement and Concrete Research*, 2001, 31: 869-872.
- [19] Moore A E, Taylor H F W. Crystal of ettringite [J]. *Acta Crystal*, 1970, B26: 386-393.
- [20] Max J J, Chapados C. Infrared spectra of aqueous ionic salt mixtures at low concentrations: Ion pairing in water [J]. *The Journal of Chem Phys*, 2007, 127: 114509.
- [21] 章兴华, 等. 聚合氯化铝铁的红外光谱研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2002, 22(1): 39-42.
- [22] Glasauer S, Friedl J, Schwertmann U. Properties of goethites prepared under acidic and basic conditions in the presence silicate [J]. *J Colloid Interface Sci*, 1999, 216: 106-115.
- [23] Colombo C. A violante effect of time and temperature on the chemical composition and crystallization of mixed iron and aluminium species [J]. *Clays and Clay Minerals*, 1996, 44(1): 113.
- [24] Dousma J, Van Den Hoven T J, et al. The inference of chloride on the formation of Fe(III) oxyhydroxide [J]. *J Inorg Nucl Chem*, 1978, 40: 1089-1093.
- [25] Schwertmann U, et al. The influence of aluminium on iron oxide. Part II: Preparation and properties of Al-substitution Hematites [J]. *Clays and Clay Minerals*, 1979, 27(2): 105-112.
- [26] Fey M V, Dixon J B. Synthesis and properties of poorly crystalline hydrated aluminous goethites [J]. *Clays and Clay Minerals*, 1981, 29: 91-100.
- [27] Schwiete H E, Ludwig U. Crystal structures and properties of cement hydration products [A]. Regourd M. Proceedings of 5<sup>th</sup> International Symposium on the Chemistry of Cement [C]. Tokyo, 1968, 2: 37-65.
- [28] Joseph K B, Jeffrey B C, et al. Growth mechanism of iron oxide particles of differing morphologies from the hydrolysis of ferric chloride solutions [J]. *J of colloid and Interface Science*, 1993, 157: 1-13.

## Mineralogical Investigation of Calcium-containing Al-Fe Hydrolysis Polymer Products: Effect of Ageing on Their Species

LIU Shi-rong<sup>1</sup>, ZHANG Xin-hua<sup>2,3</sup>, SUN Chuan-min<sup>2</sup>, GONG Guo-hong<sup>1</sup>,  
LEI Ping<sup>4</sup>, LU Yang<sup>5</sup>, Yang Hong-bo<sup>5</sup>

(1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guiyang 550002, China;

2. Geosciences College of Chengdu Technology University, Sichuan, Chengdu 610059, China;

3. Guizhou Administrative Bureau of Prison, Guiyang 550002, China;

4. Physics and Chemistry Analysis Center, Guizhou Normal University, Guiyang 550003, China;

5. Physical and Chemical Analysis Research Center of Guizhou Province, Guiyang 550002, China)

**Abstract:** The nature of species formed in the system of calcium-containing ferric aluminum chloride with micro-silicon was explored with transmission and scan electron microscopy coupled with energy dispersive spectroscopy (TEM-EDS, SEM-EDS), selected region electron diffraction (SRED), chemical analysis for the liquid samples, fourier-transform-infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), and thermal analysis. The results showed obvious natural alteration of calcium-containing Al-Fe hydrolyzed polymer by ageing. At the beginning of synthesis, there were various species in the samples, with  $\text{Cl}^-$  as the charge balance ion, and Al and/or Fe combined with Ca to form ettringite-like double hydroxide structure and some micro-crystal phases of aluminum iron. There were also much amorphous Al, Fe or Al-Fe polymers. However, after being aged for nine years under acid and sealing conditions, nearly all of the micro-crystal phase disappeared. No micro-crystal phases could be seen under the electron microscopy and correspondingly, the feature peaks of them in the XRD patterns were also disappeared. Furthermore, no X-ray diffraction patterns of  $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  could be observed. XRD pattern shown that there were only a large overflow bands of rich Al-ferrihydrate and the feature lines of  $\beta$ -FOOH in samples. The silicon dispersed originally in the solution co-aggregated with aluminum and calcium formed calcium containing poly-aluminum-silicon-chloride micro-crystal. It was inferred that the calcium-containing poly-aluminum-ferric-chloride hydrolysates underwent a solvation-recrystallization mechanism during ageing. In this course, the micro-crystal phase with aluminum containing ferrihydrate existed competitively. As being aged, the double hydroxide structure and the aluminum containing ferric micro-crystal phase gradually dissolved and formed rich aluminous-ferrihydrate nano-colloidal particles. Ca and Cl kept some particular relationship in short order structures. And the final crystal was still  $\beta$ -FOOH from the rich aluminous-ferrihydrate.

**Key words:** Calcium-containing poly-aluminum-ferric-chloride hydrolysates; ageing; solvation-recrystallization mechanism; Nano-colloidal particle; ettringite-like structure of double hydroxide; rich aluminous-ferrihydrate