

ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО ЗАРЯДА КОАГУЛЯЦИОННЫХ АГЛОМЕРАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ГИДРОЛИЗА ПРОДУКТОВ СЕРНОКИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ НЕФЕЛИНА

© 2015 Ю. О. Веляев¹, А. А. Иванова²

¹канд. техн. наук, ст. преподаватель кафедры химии
e-mail: velyaevyo@yandex.ru

²студентка 4 курса спец. «Фундаментальная и прикладная химия»

Курский государственный университет

В статье приводятся результаты по изучению распределения удельного поверхностного заряда коагуляционных агломератов, полученных на основе алюмосиликатных растворов от сернокислотного разложения нефелина, алюмокалиевых квасцов, выделенных из аналогичных реакционных пульп, а также реактивного сульфата алюминия. Определены точки нулевого заряда этих образцов. Исследования показали резкое отличие в свойствах образца, полученного из алюмосиликатного раствора от разложения нефелина, что, вероятно, вызвано присутствием диоксида кремния в составе образующихся в процессе гидролиза агломератов.

Ключевые слова: водоочистка, коагуляция, сульфат алюминия, гидроксид алюминия, нефелин, поверхностный заряд.

В настоящее время проблема водоочистки становится всё актуальнее с развитием промышленного потенциала страны. Одним из главных реагентов, используемых в процессах водоочистки в качестве коагулянта, является сульфат алюминия. В целях повышения эффективности водоочистки сульфатом алюминия довольно часто применяют флокулянты, примерами которых могут быть полиакриамид или кремниевая кислота. Последние за счёт образования агломератов с большой удельной поверхностью утяжеляют хлопья гидроксида алюминия, образующиеся в результате гидролиза солей алюминия в водных средах [Вейцнер 1960].

Существует ряд способов получения довольно эффективных реагентов для водоочистки на основе природного алюмосиликатного сырья, в частности нефелина. Реагент, получаемый на основе кислотного разложения нефелина, содержит соли алюминия и растворённую кремниевую кислоту [Веляев 2011; Гершенкоп 1989; Пат. 2421400 РФ].

Коагулирующие свойства сульфата алюминия напрямую зависят от рН очищаемой воды, именно поэтому для повышения эффективности работы применяемого в процессах водоочистки реагента необходимо проводить водоподготовку, которая заключается в доведении рН очищаемой воды до такого его значения, в котором гидроксид обладает наименьшей растворимостью. Такое значение рН является изоэлектрической точкой. Изоэлектрической точкой называют точку нулевого заряда, а также такое состояние поверхности твёрдого тела в контакте с раствором электролита, когда количество положительно и отрицательно заряженных центров на этой поверхности одинаково. Изоэлектрическая область чистого гидроксида алюминия соответствует интервалу рН = 5,5–7,5. Однако при использовании в процессах водоочистки смешанных алюмосиликатных коагулянтов изоэлектрическая

область образующихся алюмокремниевых агломератов будет отличной, и, как следствие, параметр рН очищаемой воды также будет отличаться от того, который соответствует процессу очистки с использованием сульфата алюминия.

Нами были проведены исследования по определению изоэлектрических точек, а также распределения удельного поверхностного заряда трёх образцов гидроксида алюминия, полученных разным способом.

Для проведения исследований нами были получены три образца гидроксида алюминия. Первый образец (1) был получен из раствора от сернокислотного разложения природного алюмосиликатного минерального сырья – нефелина [Захаров и соавт. 1995]. Разложение минерала проводили 15% H_2SO_4 при ее расходе 90% от стехиометрически необходимого на $\Sigma(Al_2O_3, Na_2O, K_2O)$. Обработку кислотой проводили в течение 15 минут в химическом реакторе, после чего фильтрат отделялся от нерастворимого остатка фильтрацией. Полученный фильтрат, содержащий соли алюминия, калия, натрия и растворённую кремниевую кислоту, доводили до рН=8 для того, чтобы произошёл гидролиз сульфата алюминия. Образовавшийся коагуляционный осадок был отфильтрован, собран и высушен при 105 °С.

Второй образец (2) был получен из реактивного сульфата алюминия (ГОСТ 3758-75, ЧДА). Брели навеску $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, растворяли в воде, доводили рН полученного раствора до рН=8, наблюдали интенсивное хлопьеобразование, которое происходило вследствие гидролиза соли алюминия. Полученный осадок опять же фильтровали, собирали и сушили при 105 °С.

Третий образец (3) был получен из алюмокалиевых квасцов, которые были выделены из раствора от сернокислотного разложения, проведённого в условиях, идентичных условиям разложения, использованного для получения первого образца. Затем навеска алюмокалиевых квасцов была растворена в 200 мл воды. Полученный раствор был доведён до рН=8, а образовавшиеся хлопья гидроксида алюминия были отделены фильтрованием и высушены при 105 °С.

Затем, согласно методике Паркса [Parks., de Bruyn 1962] в идентичных условиях проводилось потенциметрическое титрование 0,5 г каждого из образцов. Данная методика основана на сравнении рН холостого раствора электролита и рН суспензии гидроксида в растворе этого же электролита и позволяет рассчитать поверхностный заряд исследуемого образца.

По результатам потенциметрического титрования трёх образцов гидроксидов алюминия в сравнении с данными холостого титрования раствора электролита были установлены рН точки нулевого заряда ($pH_{ТНЗ}$) для каждого из образцов. Как уже отмечалось выше, точкой нулевого заряда называется такое состояние поверхности твёрдого тела в контакте с раствором электролита, когда количество положительно и отрицательно заряженных центров на этой поверхности одинаково. Кроме того, в этой области значений рН наблюдается наименьшая растворимость изучаемого соединения. $pH_{ТНЗ}$ определялась как точка пересечений кривых потенциметрического титрования холостого раствора и суспензии, содержащей 0,5 г образца каждого из полученных гидроксидов, растворённых в растворе электролита, идентичного холостому. По результатам исследования были построены графические зависимости, представленные на рисунках 1–3, а на основе них способом, указанным выше, были определены значения $pH_{ТНЗ}$, представленные в таблице.

Данные $pH_{ТНЗ}$ для образцов гидроксидов алюминия, полученных разными способами

№ образца	$pH_{ТНЗ}$
1	4,5
2	9,0
3	9,2

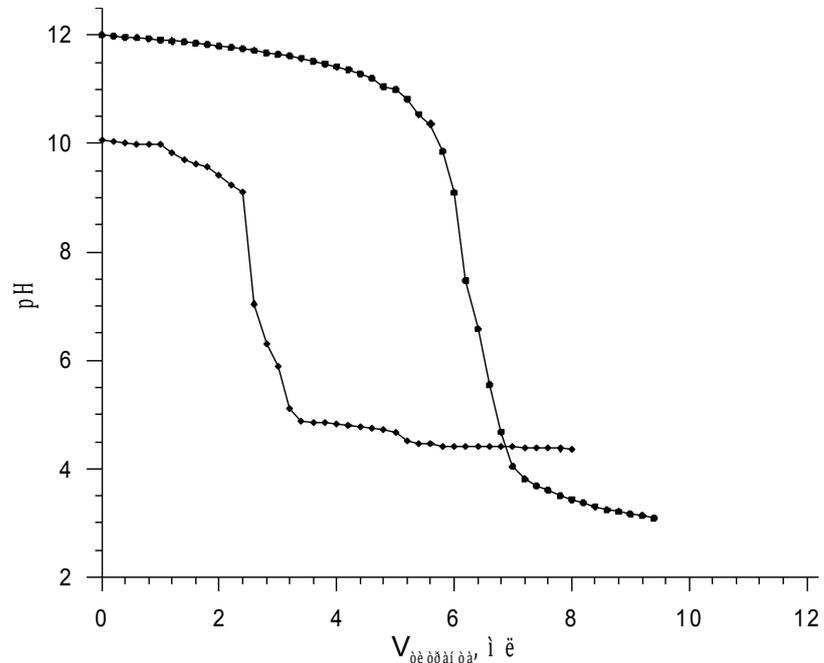


Рис. 1. График зависимости pH от объема титранта для $Al(OH)_3$, полученного из нефелина

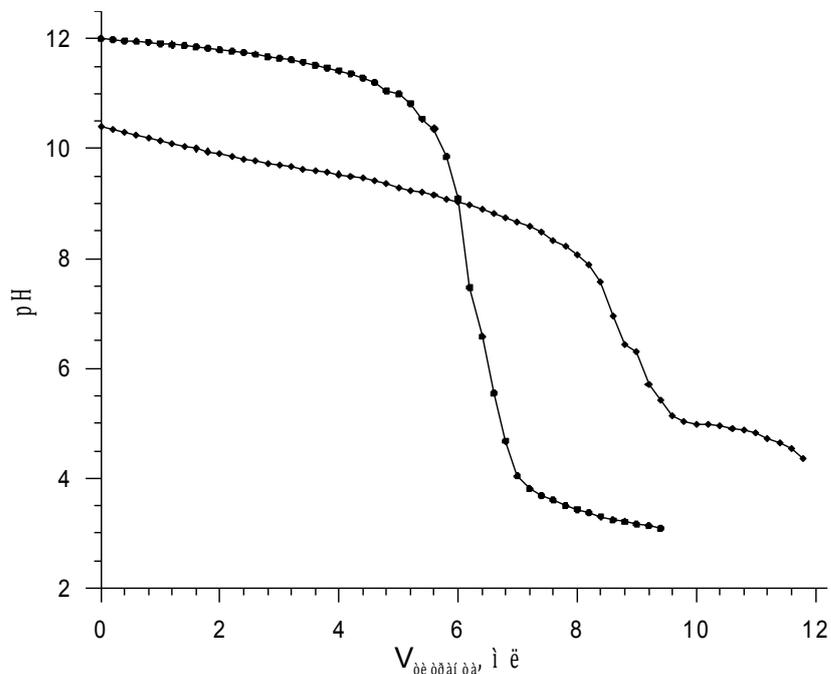


Рис. 2: График зависимости pH от объема титранта для $Al(OH)_3$, полученного из $Al_2(SO_4)_3$ реактивного

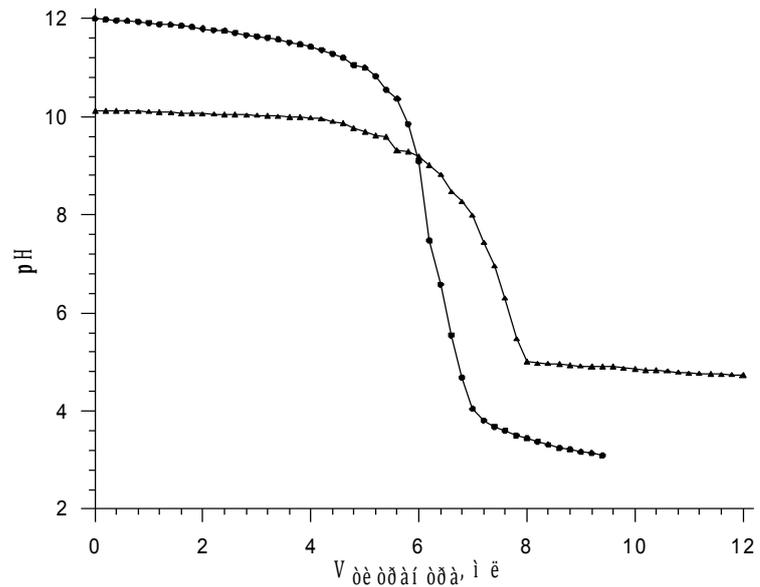


Рис. 3. График зависимости pH от объема титранта для $\text{Al}(\text{OH})_3$, полученного из алюмокалиевых квасцов, выделенных из раствора от сернокислотного разложения нефелина

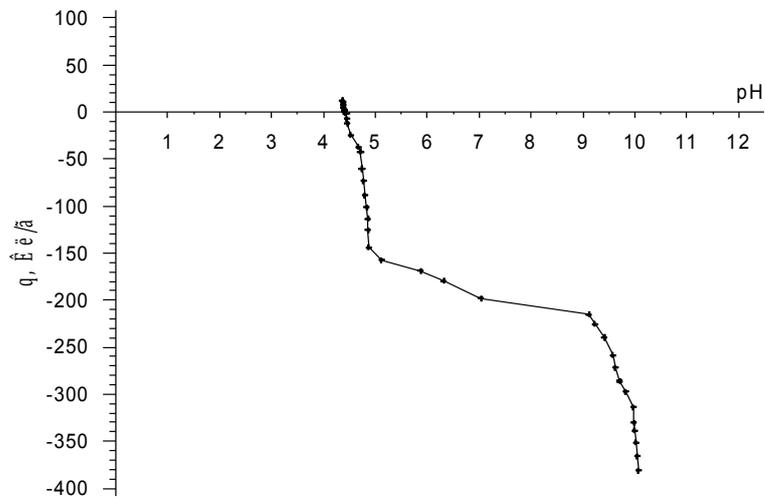


Рис. 4. График зависимости распределения удельного поверхностного заряда $\text{Al}(\text{OH})_3$, полученного из нефелина от pH

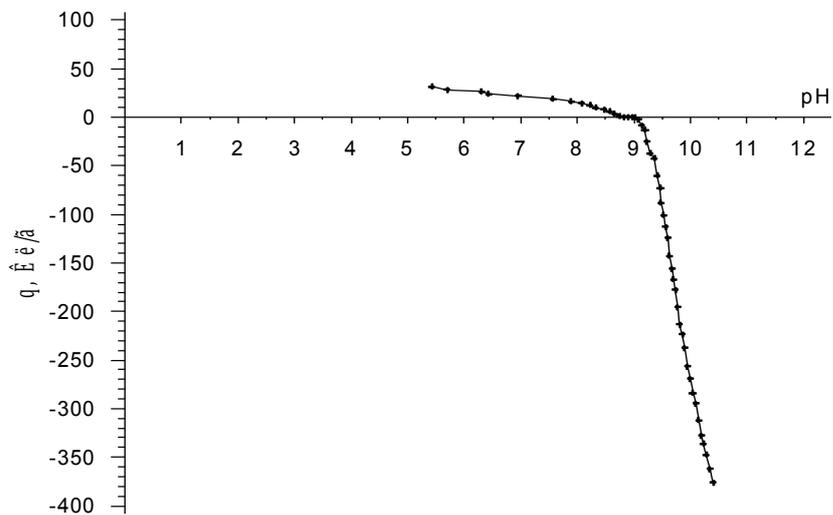


Рис. 5. График зависимости распределения удельного поверхностного заряда $\text{Al}(\text{OH})_3$, полученного из $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ реактивного от pH

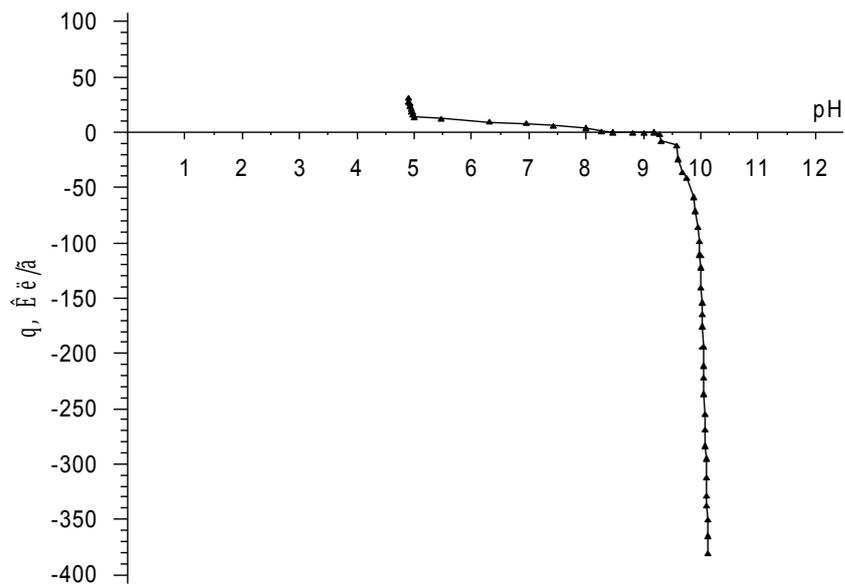


Рис. 6. График зависимости распределения удельного поверхностного заряда $\text{Al}(\text{OH})_3$, полученного из алюмокалиевых квасцов, выделенных из раствора от сернокислотного разложения нефелина

Данные о распределении поверхностного заряда для первого, второго и третьего образцов приведены на рисунках 4, 5 и 6 соответственно. На основании этих графических зависимостей можно, во-первых, более наглядно определить значения pH точки нулевого заряда для каждого из полученных образцов. Во-вторых, следует отметить отклонение тенденции распределения поверхностного заряда для образца, полученного из нефелинового концентрата, от заряда поверхности гидроксида алюминия, полученного гидролизом реактивного сульфата алюминия, а также гидролизом раствора алюмокалиевых квасцов, выделенных из раствора от сернокислотного разложения нефелина. Вероятно, данное отклонение вызвано влиянием кремниевой кислоты, которая переходит в раствор в результате кислотного разложения нефелина и с течением времени образует агломераты различного размера, в зависимости от времени выдерживания полученного раствора. В процессе резкого повышения pH до 8, то есть достаточного для гидролиза солей алюминия, происходит взаимодействие образующихся частиц гидроксида алюминия с агломератами кремниевой кислоты. Именно в связи с образованием сложных частиц, состоящих из гидроксида алюминия и кремниевой кислоты, и возникает отличие в распределении поверхностного заряда полученных образцов. Также можно наблюдать смещение показателей pH точки нулевого заряда для образцов 2 и 3 в более щелочную область pH, чем ожидалось. Так, данные об исследовании чистых гидроксидов алюминия методом Паркса приводятся учёными Кольского научного центра РАН [Печенюк 2006]. В обоих случаях это может быть вызвано наличием сульфат-иона на поверхности полученных гидроксидов алюминия, что возможно в результате его сорбцией поверхностью гидроксидов из раствора. Если сравнивать кривые рисунков 5 и 6, то их различие может быть вызвано наличием в образце 3 примеси диоксида кремния. Его присутствие может быть объяснено тем, что перекристаллизация алюмокалиевых квасцов при их выделении из раствора от сернокислотного разложения нефелина не проводилась и некоторое количество растворённой кремниевой кислоты осталось на выпавших при охлаждении квасцах.

В результате проведённых исследований были определены значения рН, при которых поверхностный заряд образцов гидроксидов алюминия, полученных разными способами, близки к нулю. Также были построены зависимости распределения удельного поверхностного заряда полученных образцов от рН.

Как данные рН точки нулевого заряда, так и данные распределения поверхностного заряда в зависимости от рН среды свидетельствуют о резком отличии в свойствах образца, полученного из раствора от сернокислотного разложения от образцов, полученных из реактивного сульфата алюминия, и алюмокалиевых квасцов, полученных из раствора от кислотного разложения нефелина. Наиболее вероятным объяснением этого факта может быть только образование достаточно стабильных агломератов из частиц гидроксида алюминия и полимеризованной кремниевой кислоты, которая также присутствует в растворах после разложения нефелина в растворённом виде. Таким образом, полученные данные дополняют исследования, направленные на объяснение флокулирующего действия кремниевой кислоты в процессах водоочистки.

Библиографический список

Вейцнер Ю. И. Коагулянты и вещества, способствующие коагуляции // Журнал всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. 1960. Т. 5. № 6. С. 628–637.

Веляев Ю.О., Майоров Д.В., Захаров К.В. Исследование и разработка усовершенствованной технологии получения алюмокремниевого коагулянта-флокулянта на основе сернокислотного вскрытия нефелина // Химическая технология. 2011. №10. С. 614–620.

Гершенков А.Ш., Захаров В.И., Петрова В.И. и др. Получение и применение коагулянта на основе местных материалов для сгущения пульпы апатитового концентрата // Научно-технический прогресс в производственном объединении «Апатит»: сб. науч. тр. Ч. 2. М.: Наука, 1989. С. 74–80.

Захаров В.И., Калинин В.Т., Матвеев В.А. Майоров Д.В. Химико-технологические основы и разработка новых направлений комплексной переработки и использования щелочных алюмосиликатов. Ч. 1. Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 1995. 181 с.

Печенюк С.И., Семушин В.В., Архипов И.В. Кислотно-основные свойства поверхности оксигидроксида алюминия // Известия Челябинского научного центра. 2006. Вып. 4 (34). – С. 65-68.

Пат. 2421400 РФ. МПК С01F 7/26 (2006.01). С01F 7/74 (2006.01). С02F 1/52 (2006.01). Способ получения алюмокремниевого коагулянта-флокулянта / Захаров В.И., Веляев Ю.О., Майоров Д.В., Захаров К.В., Матвеев В.А.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья. Кол. науч. центра РАН. – № 2009139266/05; заявл. 23.10.2009; опубл. 20.06.2011. Бюл. № 17.

Parks G.A., de Bruyn P.L. The zero point of charge of oxides // J. Phys.Chem. 1962. Vol. 66. 6. P. 967–973.