

ДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ «ТВЕРДОЕ ТЕЛО – ЖИДКОСТЬ» ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ В ДИСТИЛЛИРОВАННОЙ ВОДЕ

А.В. Толчев, Е.Л. Казанцева, М.А. Куликов

Исследованы процессы взаимодействия «твердое тело – жидкость» при термообработке кристаллического промышленного гидроксида алюминия в дистиллированной воде с периодической заменой маточного раствора. На основании экспериментальных данных сделан вывод о растворении кристаллов гиббсита в процессе термообработки в дистиллированной воде в интервале температур 20–90 °С. Повышенная растворимость кристаллического гидроксида алюминия, по сравнению с литературными данными, обусловлена наличием щелочных примесей в его составе.

Ключевые слова: промышленный гидроксид алюминия, фазовый состав, щелочные примеси, растворение кристаллов.

Введение

Особенностью оксидных соединений металлов является их малая растворимость, именно поэтому при их синтезе используют, как правило, методы кристаллизации из растворов с участием химических реакций, например, щелочной или термической гидролиз водных растворов соединений металлов, нередко осуществляемый при повышенных температурах и давлениях [1–3]. Типичным представителем таких систем являются гидратированные соединения алюминия, в частности кристаллический гидроксид алюминия (гиббит), получаемый гидролизом растворов алюминатов щелочных металлов по способу Байера [4, 5]. Согласно литературным данным [1], $\text{Al}(\text{OH})_3$ нерастворим в воде (произведение растворимости $\text{PP} = 10^{-32}$), в то же время, промышленный гидроксид алюминия характеризуется следующим составом (% мас.): $\text{Al}_2\text{O}_3 - 64,2 \pm 0,5$; $\text{H}_2\text{O} - 35,5 \pm 0,5$; $\text{Me}_2\text{O} - 0,4 \pm 0,1$ (Me – Na, K). Наличие щелочных примесей в гидроксида алюминия, позволяет предположить, что эти примеси могут быть локализованы в поверхностном слое кристаллов гиббсита в виде растворимых в воде алюминатов и при длительном контакте с водой, в том числе и при повышенной температуре, возможно частичное растворение этих кристаллов. Задачей настоящего исследования являлась проверка выдвинутого предположения.

Объекты и методы исследования

В качестве объекта исследования был выбран технический гидроксид алюминия (ТУ 48-5-128-89), получаемый гидролизом растворов алюминатов щелочных металлов, усредненный состав которого приведен выше.

Образцы гиббсита массой 15 г подвергались термообработке в 150 мл дистиллированной воды, на магнитной мешалке с нагревом, при температурах 20, 60 и 90 °С. Через каждый час всю суспензию отфильтровывали, при этом проводили измерение pH суспензии и фильтрата (маточного раствора) и определяли содержание ионов Al^{3+} в нем. Твердая фаза, полученная после фильтрования, вновь подвергалась репульпации в аналогичном объеме дистиллированной воды для дальнейшей термообработки. Суммарное время термообработки не превышало 10 ч. Исходные, промежуточные и конечные образцы твердой фазы исследовали методами рентгенофазового анализа и оптической микроскопии. Методика определения концентрации алюминия Al^{3+} в водном растворе подробно описана в [6].

Результаты

Экспериментальные данные по изменению водородного показателя (pH) суспензии гидроксида алюминия с течением времени термообработки при различных температурах приведены на рис. 1. Так, водородный показатель исходной суспензии при температуре 20 °С составлял $10,5 \pm 0,2$,

а затем монотонно снижался, достигая через ~ 7 часов термообработки значений, близких к нейтральному раствору и практически не изменялся при дальнейшем увеличении времени (рис. 1, кривая 1). Повышение температуры процесса до $60\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к сокращению времени выхода значений pH на плато до ~ 6 часов, (рис. 1, кривая 2), а величина pH при дальнейшем увеличении времени термообработки составляла $7,0 \pm 0,2$. Кинетическая кривая зависимости pH, полученная при $90\text{ }^\circ\text{C}$, приведена на (рис. 1, кривая 3). Следует отметить дальнейшее сокращение времени выхода кинетической кривой на плато до ~ 3 ч и практически неизменные значения pH до окончания эксперимента.

Данные по изменению водородного показателя фильтрата с течением времени при различных температурах коррелируют с данными по изменению pH суспензии гидроксида алюминия (рис. 2). При всех исследованных температурах наблюдается монотонное снижение значений водородного показателя до постоянной величины, характерной для нейтрального раствора. Так, например, при температуре $20\text{ }^\circ\text{C}$ значение pH почти монотонно уменьшается от $9,2 \pm 0,2$, полученного через 1 час, до $7,0 \pm 0,2$ через 10 часов термообработки (рис. 2, кривая 1). Повышение температуры термообработки ведет к незначительному снижению pH фильтрата.

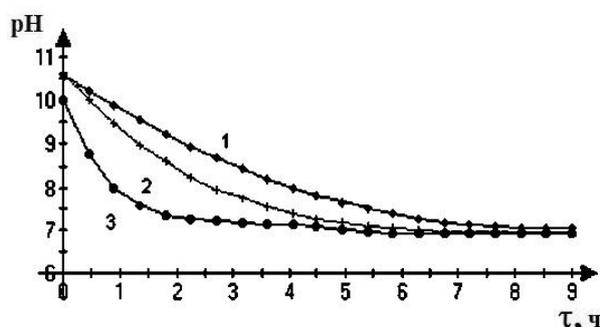


Рис. 1. Изменение pH суспензии гидроксита с течением времени термообработки при различных температурах: 1 – $20\text{ }^\circ\text{C}$, 2 – $60\text{ }^\circ\text{C}$, 3 – $90\text{ }^\circ\text{C}$

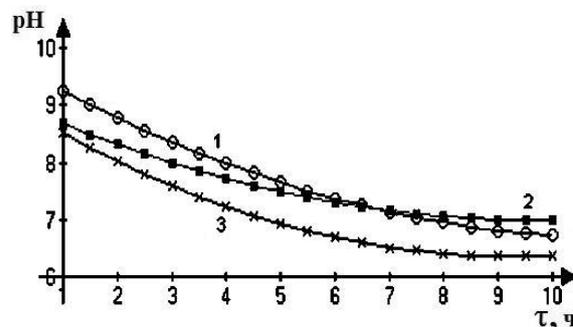


Рис. 2. Зависимость pH фильтрата от времени термообработки при различных температурах: 1 – $20\text{ }^\circ\text{C}$, 2 – $60\text{ }^\circ\text{C}$, 3 – $90\text{ }^\circ\text{C}$

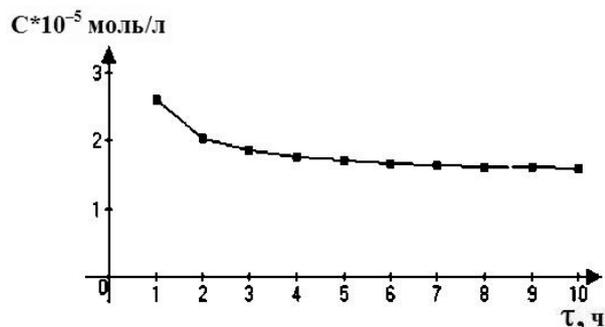


Рис. 3. Изменение концентрации ионов алюминия (C) в растворе с течением времени термообработки гидроксида алюминия при $60\text{ }^\circ\text{C}$

Изменения pH фильтрата и суспензии гидроксида алюминия в процессе термообработки сопровождаются так же и переходом ионов алюминия из твердой фазы в раствор (рис. 3). Так, например, уже через 1 час термообработки гидроксита при $60\text{ }^\circ\text{C}$, в маточном растворе обнаруживаются ионы Al^{+3} , концентрация которых составила $2,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л, а при увеличении времени термообработки до 2 часов она снизилась до $\sim 1,7 \cdot 10^{-5}$ моль/л и в дальнейшем, в пределах ошибки эксперимента, не изменялась. При этом следует еще раз отметить, что через каждый час термообработки осуществляют отделение твердой фазы от маточного раствора и ее репульпацию в чистой дистиллированной воде.

Согласно данным рентгенофазового анализа, изменений дифракционной картины образцов гидроксита в процессе термообработки в дистиллированной воде не обнаружено, о чем свидетельствует одинаковый набор дифракционных максимумов, их угловое местоположение и полуширина дифракционных максимумов. В то же время, по данным оптической микроскопии, образец гидроксита, подвергнутый термообработке в течение 10 часов при температуре $90\text{ }^\circ\text{C}$, (рис. 4, б) отличается от исходного (рис. 4, а). Наблюдается существенное возрастание доли прозрачных и полупрозрачных кристаллов по сравнению с исходным образцом, имеется тенденция к образованию гранных форм и более четких границ.

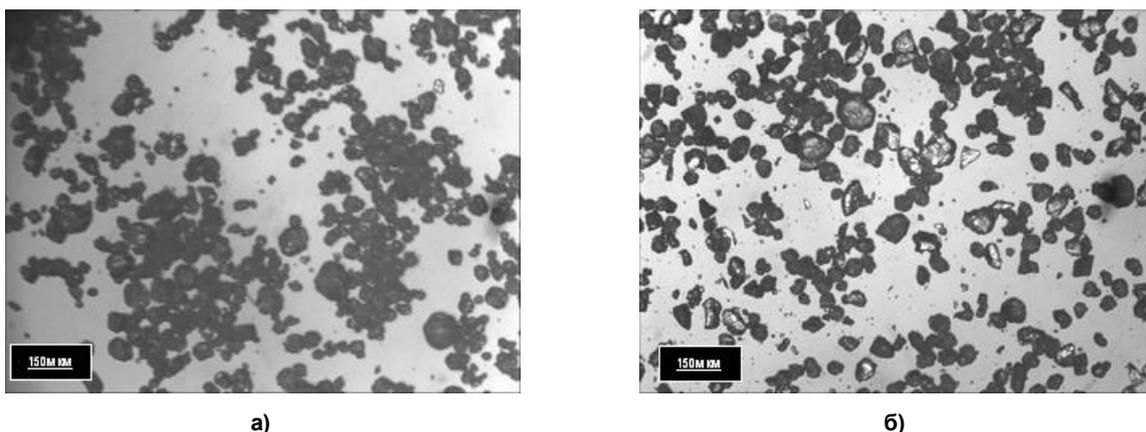
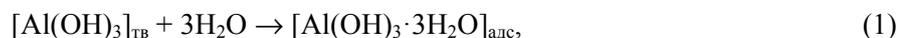


Рис. 4. Микрофотографии образцов гиббсита: а – исходного, б – подвергнутого термообработке в течение 10 часов при температуре 90 °С.

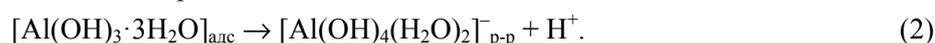
Обсуждение результатов

Высокие значения водородного показателя суспензии и маточного раствора ($8,5 \leq \text{pH} \leq 10,5$) на начальных стадиях термообработки образцов в дистиллированной воде позволяют предположить, что в первую очередь происходит растворение примесей щелочных металлов, которые располагаются в поверхностном слое кристаллов гиббсита. Одновременное появление в растворе ионов алюминия свидетельствует о том, что эти щелочные примеси локализованы на поверхности кристаллов в виде алюминатов натрия и калия, на возможность существования которых в гидроксиде алюминия, полученном по способу Байера, указывается и в литературе [7, 8]. В процессе растворения алюминатов типа $\text{Me}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, где $\text{Me} - \text{Na}, \text{K}$, в растворе, согласно [9, 10], появляются комплексные ионы $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ и свободная щелочь (NaOH, KOH), чем и обусловлены высокие значения pH маточного раствора и суспензии на начальных этапах термообработки гиббсита.

Далее, по мере проведения термообработки и ежечасной замены маточного раствора свежей порцией дистиллированной воды, количество легкорастворимых алюминатов на поверхности кристаллов уменьшается, освобождая для растворения поверхностный слой кристаллов гиббсита. Это предположение подтверждается данными микроскопических исследований образцов до и после термообработки в дистиллированной воде (см. рис. 2), согласно которым отмытый образец гиббсита более дисперсный, кроме того, в нем наблюдается существенное возрастание доли прозрачных и полупрозрачных кристаллов по сравнению с исходным образцом. Поэтому уже через ~ 3 часа термообработки в системе начинают параллельно протекать два процесса растворения – растворение оставшейся части алюминатов, и непосредственное растворение поверхностного слоя кристаллов гиббсита. Можно предположить, что растворение $\text{Al}(\text{OH})_3$ происходит в результате реакции гидратации поверхностного слоя гиббсита с образованием адсорбированных электронейтральных моноядерных гидроксоаквакомплексов (ГАК) алюминия:



которые переходят из адсорбированного состояния в раствор, с образованием тетрагидроксоалюминат – ионов, а так же ионов водорода по схеме:



Совокупностью реакций (1)–(2) и объясняется снижение водородного показателя реакционной среды по мере протекания процесса термообработки и выход на плато кривых зависимостей pH раствора и суспензии, концентрации ионов алюминия на конечных стадиях термообработки.

Заключение

Таким образом, экспериментальные данные по изменению pH суспензии и маточного раствора, появление в растворе ионов алюминия, в совокупности с данными микроскопии однозначно свидетельствует о растворении кристаллов гиббсита в процессе термообработки в дистиллированной воде в интервале температур 20–90 °С. Повышенная растворимость кристаллического гидроксида алюминия, по сравнению с литературными данными, обусловлена наличием щелочных примесей в его составе.

Литература

1. Лидин, Р.А. Справочник по неорганической химии. Константы неорганических веществ / Р.А. Лидин, Л.Л. Андреева, В.А. Молочко. – М.: Химия, 1987. – 320 с.
2. Назаренко, В.А. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах / В.А. Назаренко, В.П. Антонович, Е.М. Невская. – М.: Атомиздат, 1979. – 192 с.
3. Бурков, К.А. Термодинамические характеристики реакций гидролиза и образование гидроксо-комплексов / К.А. Бурков, Е.А. Бусько, Л.С. Лилич // Химия и термодинамика растворов. – Л., 1977. – Вып. 4. – С. 15–43.
4. Рипан, Р. Неорганическая химия. Химия металлов / Р. Рипан, И. Четяну / под ред. В.И. Спицына. – М: Мир, 1972. – Т. 2. – 871 с.
5. Гаршин, А.П. Абразивные материалы / А.П. Гаршин, В.М. Гропянов, Ю.В. Лагунов. – Л.: Машиностроение, 1983. – 231 с.
6. Казанцева, Е.Л. О возможности применения технического гиббсита для получения корундовой керамики с низким содержанием примесей / Е.Л. Казанцева, А.В. Толчев, П.В. Ефанов // Перспективные материалы. – № 6. – Ч. 2. – 2008. – С. 109–111.
7. Candella, L. Structures and kinetics of the decomposition of $Al(OH)_3$ / L. Candella, O.D. Perlcnuter // *AlChEJ*, 1986. – Vol. 32, N 9. – P. 1532–1544.
8. Кузнецов, И.А. Декомпозиция алюминатных растворов / И.А. Кузнецов, В.С. Анашкин, В.А. Лебедев // Промышленная сибирь. – 2005. – С. 1–3.
9. Реми, Г. Курс неорганической химии / Г. Реми. – М., 1963. – Т. 1. – 920 с.
10. Химическая энциклопедия: в 5 т. / ред. кол.: И.Л. Кнуниц (гл. ред.) и др. – М.: Сов. энцикл., 1983. – Т. 1. – 623 с.

Поступила в редакцию 21 сентября 2012 г.

INTERACTION DYNAMIC «SOLID STATE–LIQUID» IN THE PROCESS OF ALUMINUM HYDROXIDE THERMOTREATMENT IN DISTILLED WATER

Interactions «solid state – liquid» have been researched in the process of technical aluminum hydroxide thermal treatment in distilled water while the solutions have periodically been changed. The dissolution of gibbsite crystals during thermal treatment in distilled water at temperature range 20–90°C has been described on the basis of experimental results. Higher solubility of gibbsite crystals, compared to literature data, has been observed due to the alkaline impurities in their structure.

Keywords: technical aluminum hydroxide, phase compound, alkaline impurities, crystal dissolution.

Tolchev Alexandr Vasilyevich – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Head of Technical Disciplines Subdepartment, Physical Department, Chelyabinsk State Pedagogical University. 69, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Толчев Александр Васильевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общетехнических дисциплин, физический факультет, Челябинский государственный педагогический университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 69.

E-mail: tolchev@is74.ru

Kazantseva Ekaterina Leonidovna – PhD (Chemistry), Analytical Chemist, LLC «SMS–Cheltec». 48^b – 2, Eniseyskaya st., Chelyabinsk, 454010.

Казанцева Екатерина Леонидовна – кандидат химических наук, химик-аналитик, ООО «SMS–Cheltec». 454010 г. Челябинск, ул. Енисейская, 48^b, корп. 2.

E-mail: kazantseva@sms-cheltec.ru

Kulikov Maksim Andreevich – Postgraduate Student, Chelyabinsk State Pedagogical University. 69, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

Куликов Максим Андреевич – аспирант, Челябинский государственный педагогический университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 69.

E-mail: ronin2323@mail.ru