

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

**Институт металлургии  
и материаловедения  
им. А.А. Байкова РАН**

**80 лет**

Москва

ИМЕТ РАН

2018 г.

**УДК 669.1; 546.1; 546.3**

Институт металлургии материаловедения им. А.А. Байкова РАН – 80 лет.  
Сборник научных трудов.  
М.: Интерконтакт Наука, 2018, 644 с.

ISBN 978-5-902063-58-2

Сборник подготовлен в связи с 80-летием создания Института Металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук. В статьях содержатся материалы по основным направлениям научной деятельности в области металлургии черных, цветных и редкоземельных металлов, материаловедения металлических, керамических, нанокристаллических, композиционных материалов, развития методов исследования состава, структуры и свойств материалов.

Материалы сборника могут представлять интерес для ученых и сотрудников научно-исследовательских и учебных институтов и университетов, промышленных предприятий, работающих в области металлургии черных, цветных и редких металлов, материаловедения неорганических материалов и методов исследования.

*Редакционная коллегия*

Академик К.А. Солнцев (ответственный редактор), академик О.А. Банных (зам. Ответственного редактора), академик В.М. Бузник, академик В.М. Иевлев, академик Ю.В. Цветков, чл.-корр. РАН М.И. Алымов, чл.-корр. РАН С.М. Баринов, чл.-корр. РАН Г.С. Бурханов, чл.-корр. РАН Григорович К.В., чл.-корр. РАН А.Г. Колмаков, чл.-корр. РАН В.С. Комлев, д.ф.-м.н. С.В. Симаков, к.т.н. О.Н. Фомина (ответственный секретарь)

ISBN 978-5-902063-58-2

© ИМЕТ РАН, 2018

## Изучение физико-химических свойств хлоридных растворов алюминия и железа

*А.С. Тужилин, Ю.А. Лайнер, Т.Н. Ветчинкина*

DOI: 10.30791/978-5-902063-58-2-464-475

В настоящее время потребность в коагулянтах для очистки питьевых и сточных вод в различных регионах РФ исчисляется сотнями тысяч тонн. Одним из перспективных способов получения коагулянтов является использование различных соединений алюминия, таких как, например, сульфат и гидроксохлорид алюминия. Гидроксохлориды алюминия (ГОХА) – коагулянты, получившие широкое распространение в нашей стране. По своей эффективности ГОХА превосходит традиционно используемый при очистке воды сульфат алюминия, т.к. ускоряет хлопьеобразование и процесс осаждения коагулированной взвеси, значительно уменьшается расход коагулянта при очистке малоцветных вод с низким содержанием солей и взвешенных частиц; при этом расширяется диапазон значений рН, учитывая малое содержание иона хлора в коагулянте, уменьшается солесодержание очищенной воды. Кроме того, существенно уменьшается концентрация остаточного алюминия в обработанной воде.

Проведенные исследования по влиянию остаточного алюминия на организм человека показали, что остаточный алюминий, содержащийся в очищенной питьевой воде в количествах, превышающих 0,2 мг/л (стандарт ВОЗ), обладает отдаленным эффектом (гонадотоксическим действием), выражающимся в нарушении генерирующих функций организма человека и отрицательно влияющим на деторождаемость. Поэтому его содержание в питьевой воде должно постоянно жестко контролироваться и постепенно снижаться до норм, принятых в промышленно развитых странах (0,1 мг/л), за счет применения более эффективных коагулянтов. Одними из них являются смешанные, представляющие собой смесь солей алюминия и железа, которые аккумулируют самое лучшее от различных видов коагулянтов.

Широкое распространение коагулянтов на основе гидроксохлорида алюминия и интерес к смешанным алюможелезистым коагулянтам определяют актуальность изучения физико-химических свойств растворов хлоридов алюминия и железа и получения на их основе различных соединений для очистки питьевых и сточных вод.

Качество поверхностных природных вод, которые подвергаются очистке методом коагуляции, разное, поэтому требуется применение определенных видов коагулянтов.

Некоторые данные по физико-химическим свойствам коагулянтов и их применению в процессе очистки воды были рассмотрены ранее в работах [1-7].

Нами были продолжены исследования в этом направлении: изучены физико-химические свойства гидроксохлоридов алюминия различной основности в зависимости от концентрации  $Al_2O_3$  в растворах ГОХА, плотности, температуры замерзания, вязкости, кислотности и др. [8-9].

Измерение величины рН в анализируемых растворах производилось потенциометрическим методом с помощью рН-метра-иономера ЭКОТЕСТ-120. Метод заключается в измерении разности потенциалов (э.д.с.) измерительного ионоселективного электрода и электрода сравнения. В основу работы анализатора положен метод построения градуировочного графика зависимости э.д.с. электродной системы от концентрации и последующего нахождения концентрации анализируемого раствора по измеренному в нем значению э.д.с. электродной системы. Градуировочный график строится микропроцессором ИП автоматически на основе введенных в него значений э.д.с. электродной системы и соответствующих им значений рН при градуировке иономера в стандартных растворах (двух и более). Значение рН в анализируемом растворе находится автоматически с использованием градуировочного графика по измеренному значению э.д.с. электродной системы.

Плотность растворов определяли с помощью ареометра. Достоинством этого метода являются быстрота определения и возможность использования для анализа вязких жидкостей. Ареометр представляет собой стеклянный тонкостенный цилиндрический сосуд, расширяющийся внизу и имеющий на конце стеклянный резервуар, заполненный дробью. В верхней части ареометра имеется шкала с делениями, соответствующими относительной плотности жидкости, и указанием температуры, при которой следует производить определение. Испытуемую жидкость помещали в цилиндр емкостью 0,5 л и при температуре жидкости 20 °С опускали в нее чистый сухой ареометр. При этом следили, чтобы ареометр находился в центре цилиндра и не касался стенок и дна сосуда. Отсчет производили по делениям шкалы ареометра через 3-4 мин после погружения по нижнему мениску жидкости. Фиксировали средние результаты по трем измерениям.

Относительную вязкость алюмохлоридных растворов измеряли на вискозиметре Освальда. Капилляром на вискозиметре служила трубка длиной 10 см, раствор вытекал под действием собственного веса через отверстие. Время протекания раствора через капилляр менялось в пределах 8-180 сек. Расчет производился по формуле:

$$\eta_x = \frac{\tau \cdot d_x}{\tau_{H_2O} \cdot d_{H_2O}} \cdot \eta_{H_2O} \quad (1)$$

где:  $\eta_x$ - вязкость определяемого раствора, мПа·с;  $\tau_x$ - время протекания раствора через капилляр, сек.;  $d_x$ - плотность раствора, кг/м<sup>3</sup>;  $\tau(H_2O)$ - время протекания воды через капилляр, сек.;  $d(H_2O)$ - плотность воды, кг/м<sup>3</sup>;  $\eta(H_2O)$ - вязкость воды, мПа·с.

Для определения содержания  $Al_2O_3$  в алюмохлоридных растворах использовался метод атомно-эмиссионного спектрального анализа с индуктивно-связанной плазмой (АЭС с ИСП), основанный на анализе атомных спектров испускания, находящихся в оптической области.

На рис. 1-2 приведены зависимости вязкости и плотности растворов гидроксохлоридов алюминия различной основности от концентрации  $Al_2O_3$  в растворе ГОХА и температуры реакции. Из графиков видно, что с увеличением температуры от 0 до 90° С вязкость растворов уменьшается с 25 до 1 мПа·с, а с повышением концентрации  $Al_2O_3$  с 7,7 до 26 масс. % возрастает плотность с 1050 до 1400 кг/м<sup>3</sup>. Имеющиеся перегибы (рис. 2) связаны с увеличением степени полимеризации основной соли.

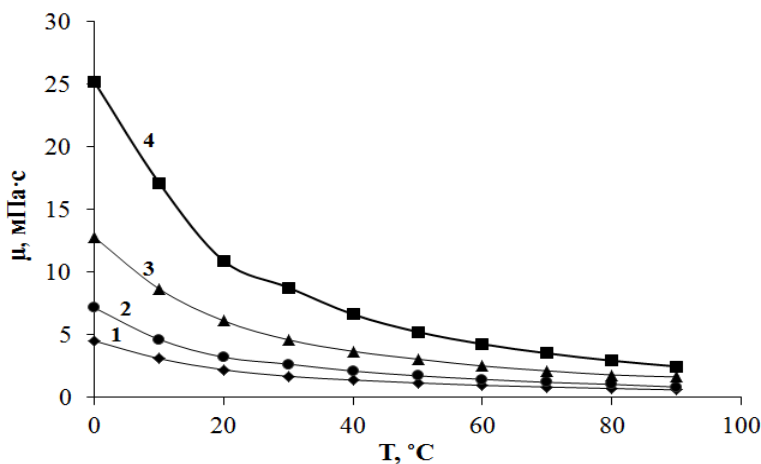


Рис.1. Зависимость вязкости растворов ГОХА ( $\mu$ ) от температуры ( $T$ ) для различных концентраций  $Al_2O_3$ :  $C(Al_2O_3) = 7,7(1), 11,7(2), 14,8(3), 18,7(4)$ , масс. %

Наличие полимерной составляющей оказывает влияние и на температуру замерзания растворов ГОХА, которая зависит не только от концентрации  $Al_2O_3$ , но и от соотношения  $Al/Cl$ . До определенной концентрации  $Al_2O_3$  (рис. 3) наблюдается линейное понижение температуры замерзания, а затем происходит ее резкое падение. При этом область концентраций растворов ГОХА, в которой сохраняется эта линейность, сокращается с уменьшением соотношения  $Al/Cl$  в растворе. Так, при соотношении  $Al/Cl=1,91$  линейность сохраняется до 18 масс. %  $Al_2O_3$ , при  $Al/Cl=1,0$  до 15-17 масс. %  $Al_2O_3$ , при  $Al/Cl=0,5$  до 7-8 масс. %  $Al_2O_3$ .

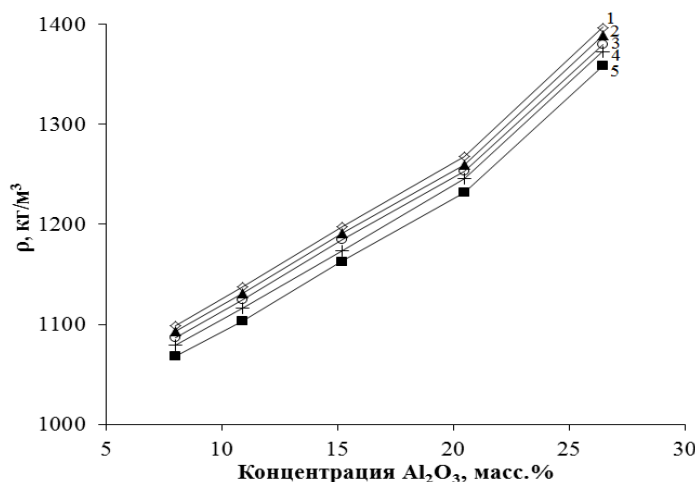


Рис.2. Зависимость плотности растворов ГОХА ( $\rho$ ) от концентрации  $Al_2O_3$  для различных температур: (Т) = 90(1), 70(2), 50(3), 30(4), 10(5), °С

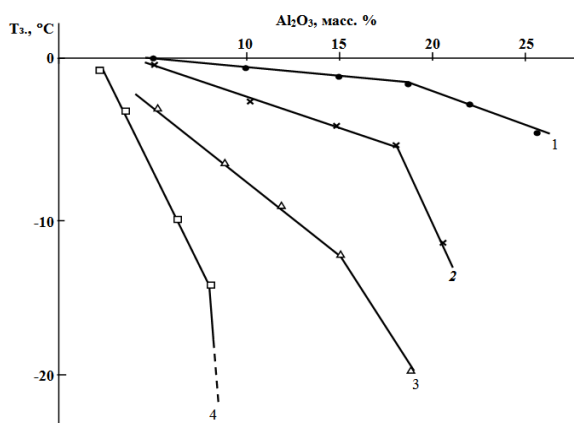


Рис.3. Зависимость температуры замерзания ГОХА от содержания  $Al_2O_3$  в растворе для соотношения  $Al/Cl$ : 1-1,91; 2-1,28; 3-1,00; 4-0,50

На скорость и закономерность формирования гидроксокомплексов в алюмохлоридных растворах существенное влияние оказывает водородный показатель (рН) [10]. На рис. 4-5 представлены зависимости содержания алюминия в виде мономеров и полимеров в растворах гидроксохлорида алюминия от величины рН.

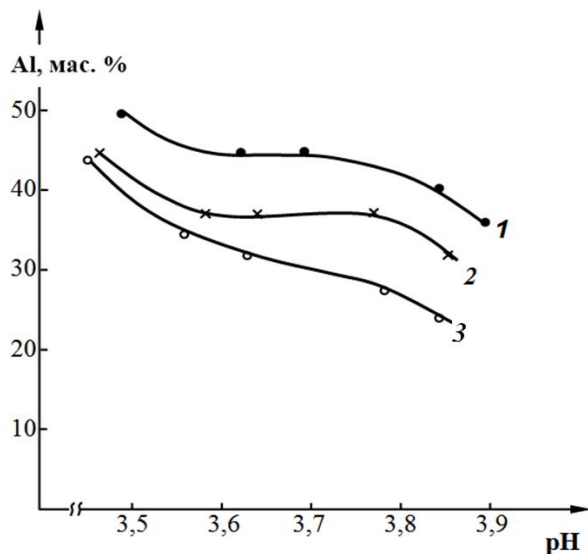


Рис.4. Зависимость содержания алюминия в виде мономеров от величины рН при времени старения, сут.: 1 – 40; 2 – 120; 3 – 160

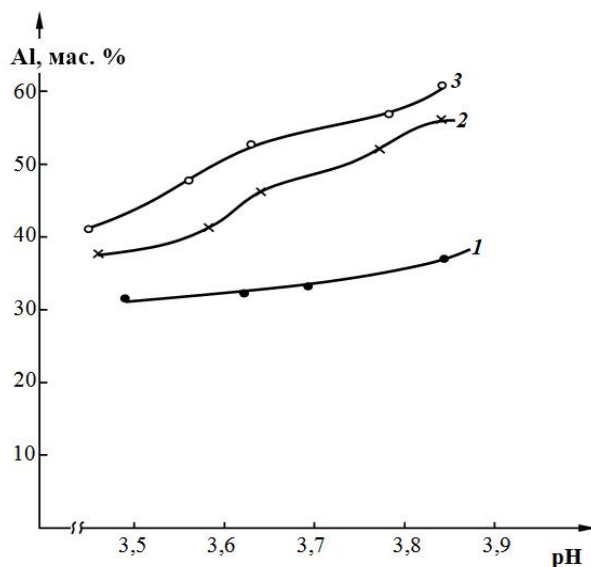


Рис.5. Зависимость содержания алюминия в виде полимеров от величины рН при времени старения, сут.: 1 – 40; 2 – 120; 3 – 160

Показано, что при старении раствора доля алюминия в виде мономеров уменьшается с ростом pH, а доля алюминия в виде полимеров возрастает.

Построены зависимости pH растворов гидроксохлорида алюминия различной основности от содержания основного вещества в пересчете на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 6).

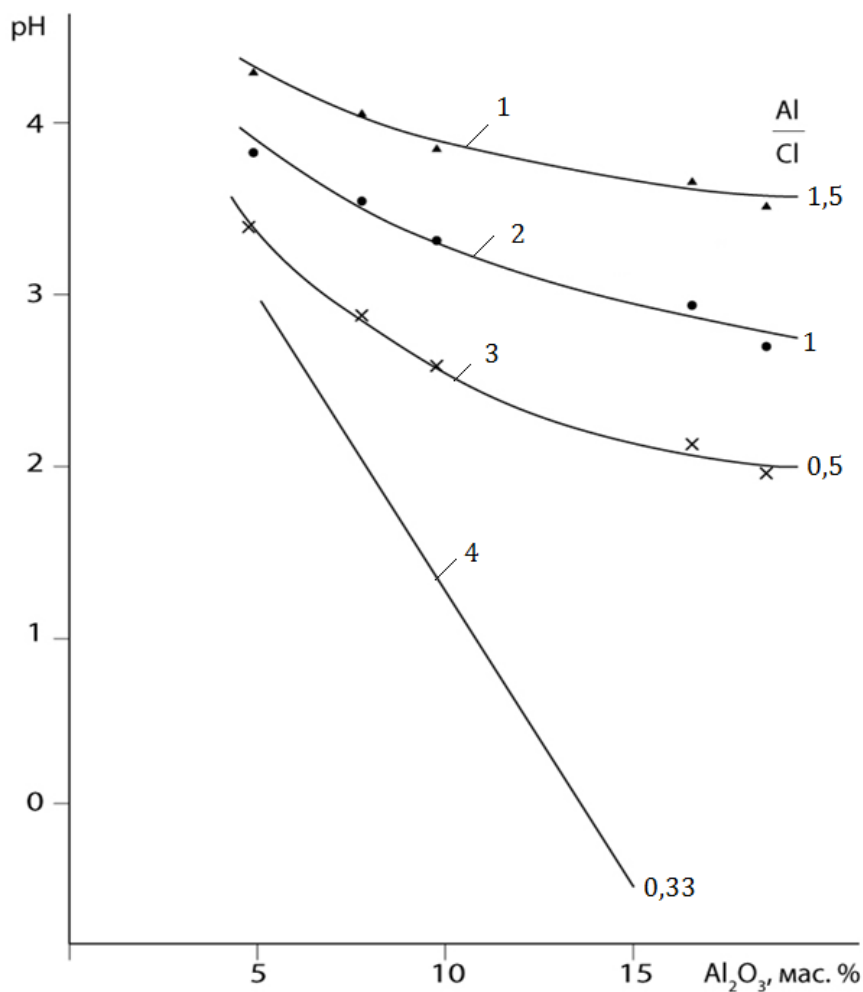


Рис.6. Зависимость pH растворов гидроксохлорида алюминия (1 –  $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2 + \text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_3$ ; 2 –  $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$ ; 3 –  $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$ ; 4 –  $\text{AlCl}_3$ ) различной основности от содержания основного вещества в пересчете на  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Из приведенных данных следует, что для каждого вида гидроксохлорида алюминия с определенным содержанием существует определенная область pH растворов. Так для раствора с 10%-м содержанием



основного вещества в пересчете на  $Al_2O_3$  соответствуют следующие значения pH:

для  $AlCl_3$  – pH=0,96-1;

$Al(OH)Cl_2$  – pH=2,6-2,7

$Al(OH)_2Cl$  – pH=3,25-3,35

смеси ( $Al(OH)_2Cl + Al(OH)_5Cl$ ) – pH=3,75-3,9.

На рис. 7 показано изменение величины pH растворов гидроксохлорида алюминия в зависимости от отношения  $Al/Cl$  для случаев с разным содержанием основного вещества в пересчете на  $Al_2O_3$  (кривые построены для концентраций в растворе 5, 8, 10, 16-17 и 20-21 мас. %  $Al_2O_3$ ).

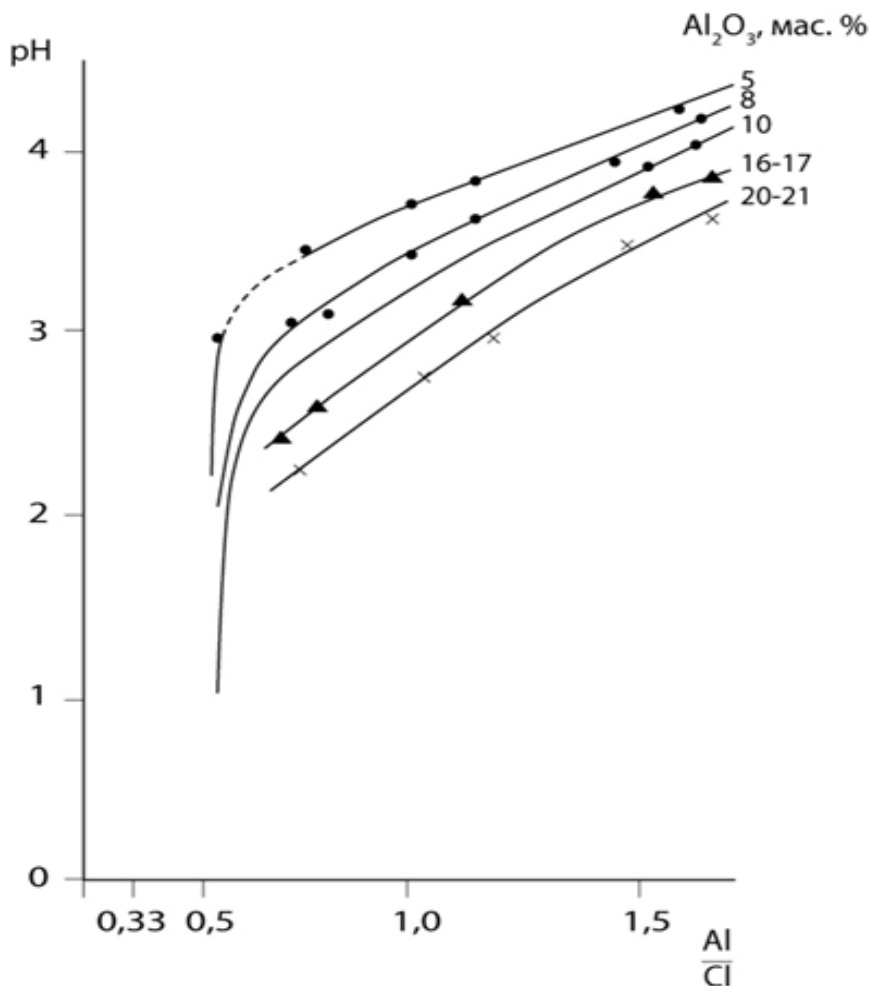


Рис.7. Зависимость pH растворов гидроксохлорида алюминия от соотношения  $Al/Cl$  для различных концентраций основного вещества в пересчете на  $Al_2O_3$

Приведенные данные свидетельствуют о большом практическом значении изменения рН растворов гидроксохлорида алюминия. Зная величину рН и содержание  $Al_2O_3$  в растворе, можно по графику найти основность (отношение  $Al/Cl$ ) или по величине рН раствора судить о содержании  $Al_2O_3$  в растворе и его основности. Например, концентрированные растворы по  $Al_2O_3$  с рН 2 могут быть только с низкосновным гидроксохлоридом алюминия; для  $Al(OH)Cl_2$  рН раствора 1,8-2 может быть только при содержании основного вещества в пересчете по  $Al_2O_3$  16-20 мас. %. Все значения рН < 1,8 относятся к растворам хлористого алюминия с незначительным содержанием  $Al(OH)Cl_2$ .

Проведены исследования по плотности и вязкости хлоридных растворов алюминия и железа при различных отношениях их концентраций и температурах.

Полученные результаты измерений плотности и вязкости хлоридов алюминия и железа в зависимости от отношения концентраций (мас. %)  $FeCl_3/(AlCl_3+FeCl_3)$  и температуры (при суммарной концентрации хлоридов алюминия и железа 300 г/л) приведены в табл. 1.

*Таблица 1*

Результаты измерений плотности и вязкости хлоридных растворов алюминия и железа при температурах 70-90 °С

$FeCl_3/(AlCl_3+FeCl_3)$	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$\mu$ , мПа·с	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$\mu$ , мПа·с	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$\mu$ , мПа·с
	70		80		90	
0,2	1282	8,990	1272	7,077	1262	5,890
0,3	1288	7,526	1278	6,219	1269	5,620
0,4	1313	6,693	1298	5,798	1279	5,180
0,5	1347	5,996	1330	5,240	1317	4,690
0,6	1365	5,726	1355	4,929	1345	4,480

Построены изотермы плотности и вязкости (рис. 8, 9). Характер изменения плотности и вязкости от температуры линейный. Например, с повышением температуры от 70 до 90° при отношении (мас. %)  $FeCl_3/(AlCl_3+FeCl_3) = 0,2$  плотность снижается с 1282 до 1262 кг/м<sup>3</sup>, а вязкость уменьшается с 8,99 до 5,89 мПа·с. Согласно данным, представленным на рис. 8 плотность хлоридных растворов с увеличением доли  $FeCl_3$  растет, тогда как вязкость понижается из-за увеличения содержания  $FeCl_3$  в системе, что объясняется очень малой вязкостью самой соли  $FeCl_3$  (см. рис. 9).

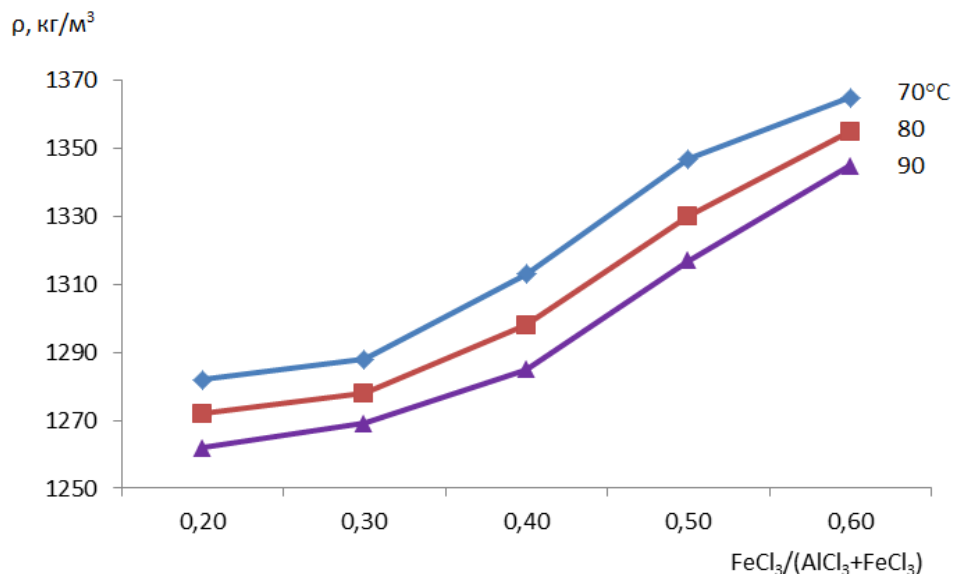


Рис.8. Зависимость плотности растворов хлоридов Al и Fe от величины отношения концентраций (масс. %)  $\text{FeCl}_3/(\text{AlCl}_3+\text{FeCl}_3)$  для температур 70, 80 и 90°C

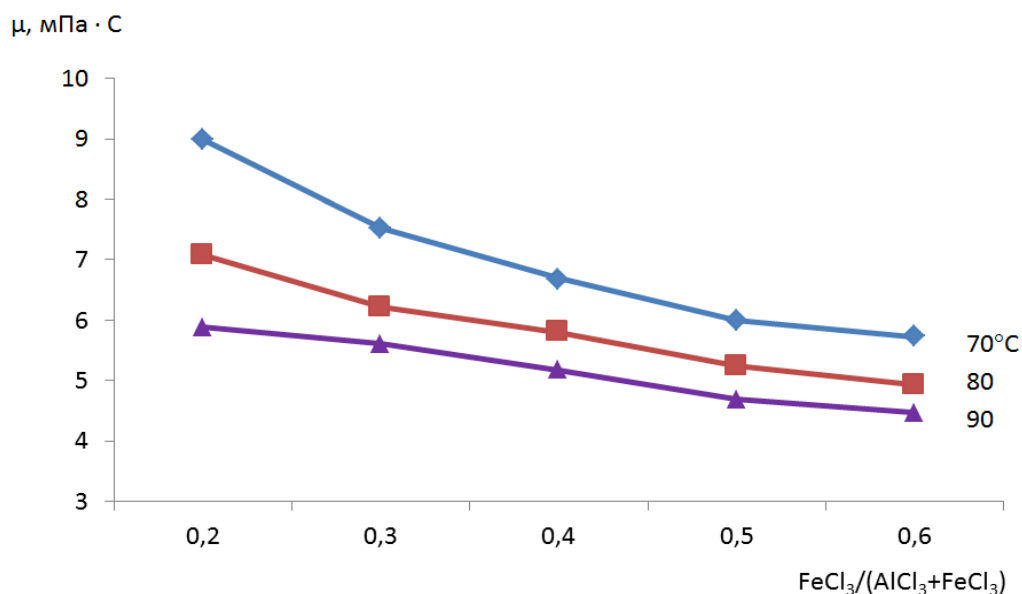


Рис.9. Зависимость вязкости растворов хлоридов Al и Fe от величины отношения концентраций (масс. %)  $\text{FeCl}_3/(\text{AlCl}_3+\text{FeCl}_3)$  для температур 70, 80 и 90°C

Синтезированы различные виды смешанных коагулянтов. Были рассмотрены три группы: смешанные коагулянты на основе сульфата алюминия (СА) и хлорного или сернокислого железа; смешанные коагулянты на основе гидроксохлорида алюминия (ГОХА) и СА; смешанные коагулянты

на основе ГОХА и СА, содержащие помимо алюминия еще одно- или многовалентный катионы, например катионы железа. Наибольший интерес представляет третья группа, т.к. имеется возможность широкого варьирования основности продукта от низкоосновного до средне- и высокоосновного. Кроме того, при получении смешанных коагулянтов этой группы можно использовать высокоэффективный реагент – гидроксохлорид алюминия.

Проверены следующие варианты соотношения реагентов:

- 1) 70 % ГОХА + 10 % FeCl<sub>3</sub> + 20 % Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>
- 2) 50 % ГОХА + 15 % FeCl<sub>3</sub> + 35 % Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>
- 3) 30 % ГОХА + 10 % FeCl<sub>3</sub> + 60 % Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

В табл. 2 приведены результаты по получению смешанного коагулянта. Наиболее стабильной оказалась композиция, содержащая 70 % ГОХА. Найденное соотношение компонентов (70:10:20) было использовано при получении смешанного коагулянта на основе среднеосновного ГОХА, содержащего 60 % Al(OH)<sub>2</sub>Cl и низкоосновного ГОХА, содержащего 40 % Al(OH)Cl<sub>2</sub>.

Таблица 2

Получение смешанных коагулянтов

Компоненты			Анализ полученного продукта, масс. %					Срок хранения
ГОХА	FeCl <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	pH	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
Температура синтеза 25 °С								
70	10	20	1,87	7,3	10,9	0,44	4,8	2 месяца
50	15	35	1,96	6,9	8,2	0,71	5,0	2 суток
30	10	60	2,0	7,2	5,3	0,56	9,1	1 сутки
Температура синтеза 20 °С								
70	10	20	1,72	8,2	12	0,79	3,7	1 месяц
50	15	35	1,95	6,9	9,3	0,53	7,0	3-ое суток
30	10	60	1,98	7,8	5,7	0,49	12,3	1 сутки

В табл. 3 приведены характерные опыты по получению такого коагулянта. Из приведенных данных следует, что смешение реагентов в указанных соотношениях с ГОХА повышенной основности позволяет получить коагулянт, длительное время не изменяющий свои свойства при хранении.

Синтезированы три марки смешанного коагулянта: «А», «Б» и «С». Для получения смешанного коагулянта марки «А» необходимы растворы среднеосновного ГОХА, сульфата алюминия и хлорида железа. Для производства смешанного коагулянта марки «Б» применяются те же

компоненты, только вместо среднеосновного используется низкоосновный ГОХА. Смешанный коагулянт марки «С» может быть получен путем синтеза раствора низкоосновного ГОХА с серноокислым железом.

*Таблица 3*

Получение смешанного коагулянта на основе низко- и среднеосновного ГОХА

Компоненты	Содержание, масс. %	Состав ГОХА, используемого при синтезе	Срок хранения
ГОХА	70	61,5% $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}+$	2 месяца
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	20	38,5 % $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$	
$\text{FeCl}_3$	10		
ГОХА	70	57% $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl} +$	1 месяц
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	20	43% $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$	
$\text{FeCl}_3$	10		
ГОХА	50	61,5% $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl} +$	1 месяц
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	35	38,5% $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$	
$\text{FeCl}_3$	15		
ГОХА	30	85% $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl} +$	2 месяца
$\text{FeCl}_3$	10	15% $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$	
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	60		

## Выводы

1. Получены новые данные по физико-химическим свойствам ГОХА различной основности: плотности, вязкости, температуре замерзания. Определена степень полимеризации различных гидроксокомплексов, содержащихся в растворах ГОХА.

2. Показано, что при старении раствора гидроксохлорида алюминия доля алюминия в виде мономеров уменьшается с ростом рН, а доля алюминия в виде полимеров возрастает. Зная рН и концентрацию раствора гидроксохлорида алюминия по  $\text{Al}_2\text{O}_3$  можно найти его основность.

3. Изучены физико-химические свойства хлоридных растворов алюминия и железа. Установлено, что изменение плотности и вязкости от температуры носит линейный характер и с ее повышением оба показателя снижаются. Плотность хлоридных растворов с увеличением доли хлорида железа растет, вязкость же понижается, что связано с очень малой вязкостью раствора  $\text{FeCl}_3$ .

4. Синтезированы смешанные коагулянты на основе ГОХА и различных солей алюминия и железа.

Изученные физико-химические свойства хлоридных растворов алюминия и железа позволят получать коагулянты для решения практически всех сложных проблем при очистке питьевой воды в самые сложные периоды года в различных регионах РФ.

*Работа выполнялась по государственному заданию № 007-00129-18-00.*

## Литература

1. Запольский А.К., Баран А.А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. Л.: Химия. 1987г. 192 с.
2. Бутченко Л.И., Шутько А.П., Мулик И.Я. Химия и технология воды. М. 1983 Т. 11. №2. С. 182-184.
3. Запольский А.К., Панченко Л.И., Соломенцева И.М., Герасименко Н.Г. Химия и технология воды. 1987 г., Т.9. № 2 С. 130-133.
4. Шутько, А.П. Очистка воды основными хлоридами алюминия / А.П. Шутько, В.Ф. Сороченко, Я.Б. Козликовский — Киев: Техника. 1984. 190 с.
5. Wang, J. Phase equilibrium study of the  $\text{AlCl}_3\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  system for the production of aluminum chloride hexahydrate from Ca-rich flue ash / J. Wang, C. Petit, X. Zhang, S. Cui // J. Chem. Eng. Data. 2016. V.61. N.1. P. 359-369
6. Waluyo, I. The structure of water in the hydration shell of cations from x-ray Raman and small angle x-ray scattering measurements / I. Waluyo, C. Huang, D. Nordlund, U. Bergmann, T.M. Weiss, L.G.M. Pettersson, A. Nilsson // J. Chem. Phys. 2011. V. 134. N6. P. 64513.
7. Schmidt, H. Crystal structures of hydrates of simple inorganic salts. III. Water-rich aluminium halide hydrates:  $\text{AlCl}_3\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AlBr}_3\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AlI}_3\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AlI}_3\cdot 17\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{AlBr}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  / H. Schmidt, E. Hennings, W. Voigt // Acta Crystallogr. 2014. C.70. P. 882-888.
8. Тужилин, А.С. Физико-химические свойства гидроксохлоридов алюминия различной основности / А.С. Тужилин, Ю.А. Лайнер, Л.М. Сурова // Известия высших учебных заведений Цветная металлургия. 2007. №. 2. С. 18–23.
9. Ю.А. Лайнер, Г.А Мильков, А.С. Тужилин, С.П. Перехода, Т.Н. Ветчинкина Перспективы комплексной переработки алюминийсодержащих отходов с получением глинозема, коагулянтов и стройматериалов // Экология и промышленность России 2013. № 4. С. 10-15.
10. Balmaev V.G., Tuzhilin A.S., Shebalkova A.Y., Rozhkov D.Y. Some physicochemical properties of aluminium and iron chloride solutions / Russian metallurgy (Metally). 2016. T. 2016. № 11. С. 1087-1091.