

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРОЕНИЯ И НЕКОТОРЫХ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ АГЛОМЕРАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ГИДРОЛИЗА ПРОДУКТОВ СЕРНОКИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ НЕФЕЛИНА

©2016 Ю. О. Веляев, А. А. Иванова

*Курский государственный университет, ул. Радищева, 33, 305000 Курск, Россия*

*e-mail: velyaevyo@yandex.ru*

Поступила в редакцию 10.11.2015 г.

**Аннотация.** Определены оптимальные значения показателя кислотности загрязнённых вод, при которых эффективность их очистки комплексными коагулянтами, полученными из отечественного природного алюмосиликатного сырья, будет максимальной. Исследованы коагуляционные осадки, полученные гидролизом раствора от сернокислотного разложения нефелина, алюмокалиевых квасцов, выделенных из раствора от сернокислотного разложения нефелина и раствора реактивного сульфата алюминия. Изучены морфология, элементный состав, распределение поверхностного заряда, а также структурно-поверхностные свойства полученных образцов.

**Ключевые слова:** нефелин, сернокислотная переработка, водоочистка, алюмокремниевые агломераты, абсорбция, изоэлектрическая точка.

### ВВЕДЕНИЕ

Одними из наиболее часто применяющихся для коагуляционной очистки реагентов являются соли алюминия. Для увеличения эффективности процесса водоочистки вместе с коагулянтами используют флокулянты, которые можно условно разделить на две группы: органические, например, полиакриламид, и неорганические, примером которых является кремниевая кислота [1].

Существует возможность получения смешанных реагентов для водоочистки из природного минерального сырья, содержащих одновременно и коагулянт — соли алюминия, и флокулянт — кремниевую кислоту. Соответствующая технология разработана сотрудниками ИХТРЭМС КНЦ РАН [2, 3, 4]. В её основе лежит сернокислотная переработка нефелина. Кислотное разложение этого минерального сырья, в силу особенностей его кристаллического строения, сопровождается переводом в раствор не только алюминия, но и растворённой кремнекислоты. Так как в полученном после разложения растворе содержатся соли алюминия, то этот продукт разложения можно использовать в качестве реагента для водоочистки. Входящая в состав реагента кремниевая кислота будет выступать в ка-

честве флокулянта, увеличивая коагуляционную эффективность полученного раствора. В процессе его коагуляции в воде образуются хлопья гидроксида алюминия, которые оседая, захватывают примеси и, тем самым, очищают воду. Кремниевая кислота требуется для «утяжеления» образующихся частиц и более быстрого их последующего осаждения. Однако механизм слипания кремниевой составляющей и образующегося гидроксида алюминия, а также свойства образующихся агломератов, получаемых из раствора от сернокислотного разложения нефелина, изучены недостаточно.

Кроме того, на основе сернокислотного разложения нефелина могут быть получены алюмокалиевые квасцы (АКК), которые могут достаточно долго храниться без риска желатинизации, которая свойственна исходным растворам. Обычно после выделения АКК подвергаются поэтапной перекристаллизации с целью очистки их от кремниевой составляющей, однако не отмытые квасцы, связанные, или, можно сказать, модифицированные кремниевой составляющей, могут быть применены в качестве сухого реагента для очистки воды.

Целью данных исследований было получение коагуляционных агломератов, выделенных в ре-

зультате гидролиза: *a* — раствора от сернокислотного разложения нефелина; *b* — АКК, выделенных без перекристаллизации; *c* — раствора реактивного сульфата алюминия, взятого для сравнения, а также изучение их некоторых физико-химических и структурно-поверхностных свойств. Для того чтобы найти оптимальное значение pH очищаемой воды, которое необходимо знать с целью наиболее эффективного применения подобных коагулянтов, необходимо определить изоэлектрическую точку полученных образцов и изучить распределение поверхностного заряда. Для изучения строения образцов приведены результаты их морфологического, рентгеноэлементного и структурно-поверхностного анализа.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нами были получены два алюмосиликатных образца, а также образец сравнения — гидроксид алюминия. Первый алюмосиликатный образец получили из раствора от сернокислотного разложения нефелина. Разложение минерала проводили 15 %  $H_2SO_4$  при ее расходе 90 % от стехиометрически необходимого на  $\Sigma(Al_2O_{3кр}, Na_2O, K_2O)$ . Обработку кислотой проводили в течение 15 минут в химическом реакторе, после чего фильтрат отделялся от нерастворимого остатка фильтрацией. Полученный раствор, содержащий соли алюминия, калия, натрия и растворённую кремниевую кислоту, доводили до pH=8 для того, чтобы произошёл гидролиз растворённого сульфата алюминия. Образовавшийся коагуляционный осадок был отфильтрован, собран и высушен при 105 °С (далее образец 1 (O1)).

Второй алюмосиликатный образец (O2) был получен из алюмокалиевых квасцов, которые были выделены (без перекристаллизации) из раствора от сернокислотного разложения нефелина, проведённого в условиях, идентичных условиям разложения, использованного для получения первого образца. Выделенные АКК были растворены в воде. Полученный раствор довели до pH=8, а образовавшиеся хлопья отделили фильтрацией и высушили при 105 °С.

Образец сравнения (O3) получили из реактивного сульфата алюминия (ГОСТ 3758—75, ЧДА), путём его растворения в воде, доведением pH полученного раствора до pH=8 и фильтрации полученного осадка, который был собран и высушен также при 105 °С.

Согласно методике Паркса [5], в идентичных условиях проводилось потенциометрическое титрование одинаковой навески (0.5 г) каждого из

образцов. Данная методика основана на сравнении pH холостого раствора электролита и pH суспензии гидроксида в растворе этого же электролита и позволяет рассчитать поверхностный заряд исследуемого образца. В качестве раствора электролита был взят 0.1 н NaCl. Для установления первоначального значения pH добавляли строго определенное и во всех случаях для данных образцов одинаковое количество раствора бескарбонатного NaOH, после чего титровали суспензию 0.1 н HCl.

Данные по морфологии образцов и их рентгеноэлементному анализу были получены с помощью растрового электронного микроскопа Quanta FEG 650 с приставкой рентгеновского микроанализа EDAX.

Структурно-поверхностные свойства определяли методами BET и ВЛН с использованием анализатора удельной поверхности и пористости TriStar II 3020. В качестве газа адсорбата применяли азот.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Точкой нулевого заряда называется такое состояние поверхности твердого тела в контакте с раствором электролита, когда количество положительно и отрицательно заряженных центров на этой поверхности одинаково. Кроме того, в этой области значений pH наблюдается наименьшая растворимость изучаемого соединения, и, следовательно, для коагулянтов наблюдается максимальное хлопьеобразование.

По результатам потенциометрического титрования трёх полученных образцов в сравнении с данными холостого титрования раствора электролита были установлены pH точки нулевого заряда ( $pH_{ТНЗ}$ ) для каждого из них.  $pH_{ТНЗ}$  определялась как точка пересечений кривых потенциометрического титрования холостого раствора и суспензии, содержащей 0.5 г каждого из образцов, растворённых в растворе электролита, идентичного холостому. По результатам исследования были построены графические зависимости, представленные на рис. 1, а на их основе, способом указанным выше, были определены значения  $pH_{ТНЗ}$ , представленные в табл. 1.

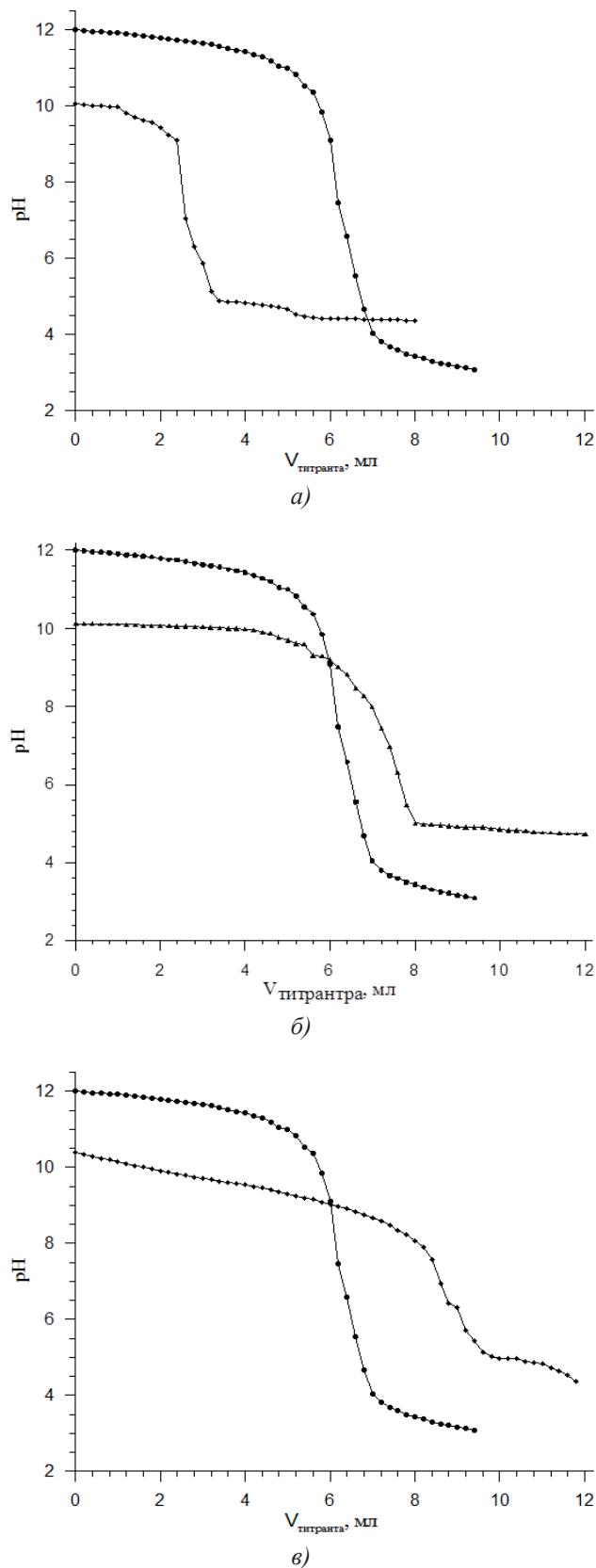
Исследования показали близость свойств образца, полученного из АКК, и образца O3, полученного из реактивного сульфата алюминия, в то время как распределение поверхностного заряда образца, полученного с помощью гидролиза раствора от сернокислотного разложения нефелина, отличалось кардинально. Так область нулевого

заряда для образца, полученного из АКК, находится в районе  $pH=9.2$  и близка к области нулевого заряда образца ОЗ —  $pH=9.0$ , которая, в свою очередь, соответствует литературным данным [6]. В это же время данная величина для образца, полученного из раствора от разложения нефелина, находится в области  $pH=4.5$ .

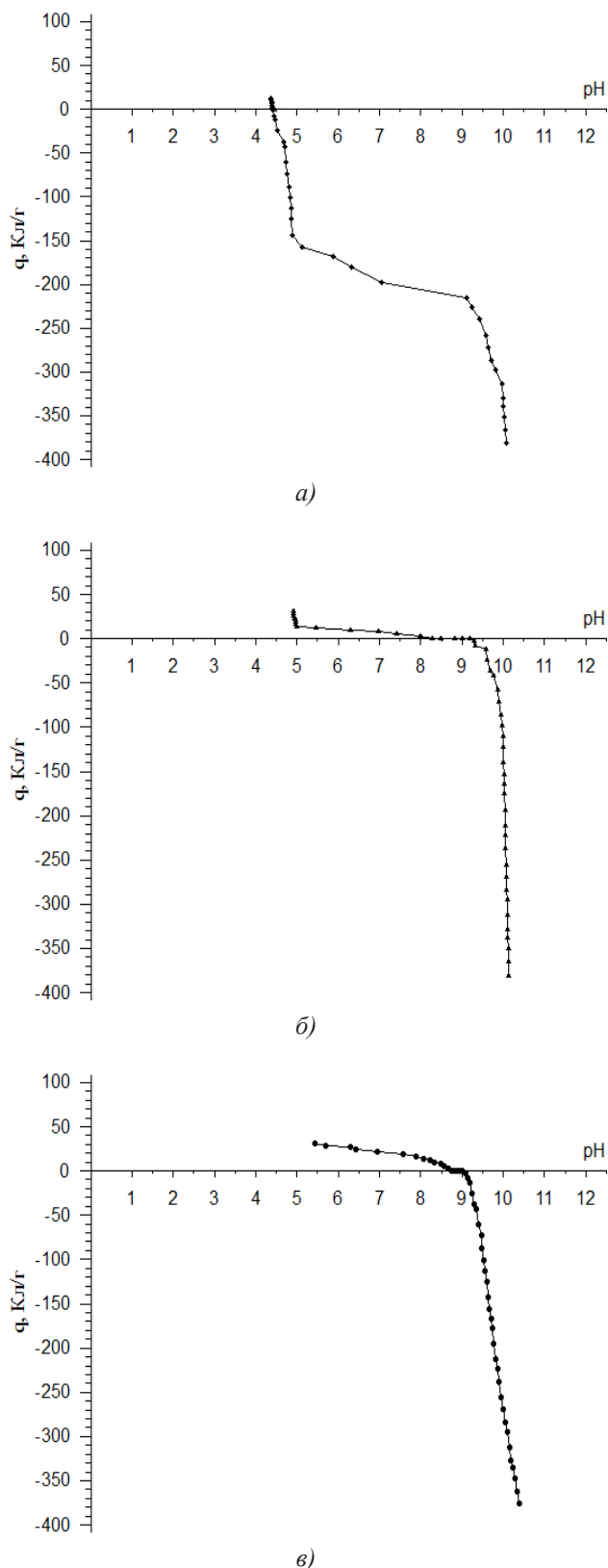
**Таблица 1.** Данные  $pH_{ТНЗ}$  для образцов гидроксидов алюминия, полученных разными способами

№ образца	$pH_{ТНЗ}$
О1	4.5
О2	9.2
О3	9.0

Данные о распределении поверхностного заряда для полученных образцов приведены на рис. 2. 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 нефелина, от заряда поверхности гидроксида алюминия, полученного гидролизом реактивного сульфата алюминия, а также образца, полученного гидролизом АКК. Вероятно, данное отклонение вызвано влиянием химически или физически связанной 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. Смещение показателя  $pH$  точки нулевого заряда для образцов 2 в более щелочную область  $pH$  может быть вызвано наличием сульфат иона на поверхности полученных агломератов, что возможно в результате его сорбции поверхностью образца из раствора. Такое же явление возможно и для гидроксида алюминия, полученного из реактивного сульфата алюминия. Если сравнивать кривые рис. 2 (б) и рис. 2 (в), то их различие может быть вызвано наличием в образце 2 примеси диоксида кремния, что действительно подтверждается рентгеноэлементным анализом, данные которого приведены в табл. 2 и показывают наличие кремния в составе образца полученного из АКК, в то время как в образце 3 кремний, а значит и любые производные кремниевой кислоты, отсутствуют.



**Рис. 1.** График зависимости  $pH$  от объема титранта для образца полученного из:  
 а — раствора от сернокислотного разложения нефелина; б — АКК; в — реактивного  $Al_2(SO_4)_3$



**Рис. 2.** График зависимости распределения удельного поверхностного заряда от pH среды для образца, полученного из:

*а* — раствора от сернокислотного разложения нефелина; *б* — АКК; *в* — реактивного  $Al_2(SO_4)_3$

**Таблица 2.** Данные рентгеноэлементного анализа полученных образцов

Образец 1 (O1)		Образец 2 (O2)		Образец 3 (O3)	
Элемент	Массовая доля, %	Элемент	Массовая доля, %	Элемент	Массовая доля, %
C	24.91	C	18.70	C	11.77
O	43.62	O	47.72	O	54.75
Na	0.75	Al	25.73	Al	18.93
Al	11.52	Si	4.04	S	14.55
Si	13.50	S	2.67		
S	3.56	K	1.14		
K	0.70				
Fe	1.44				

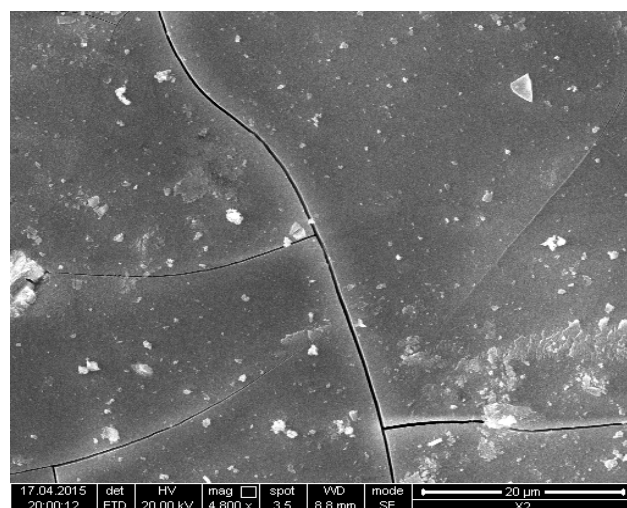
Морфология изучаемых объектов на рис. 3 показывает, что все образцы представляют собой бесформенные агломераты. Можно заметить, что крупные агломераты, полученные из реактивного сульфата алюминия (рис. 3в), образованы частицами с диаметром порядка 250—300 нм. Агломераты образца, полученного из АКК (рис. 3б), имеют более монолитное строение, хотя на их поверхности и различимы частицы порядка 250—300 нм. Агломераты образца, полученного из раствора от разложения нефелина (рис. 3а), ещё более монолитны. Скорее всего, это объясняется некой «склежкой» частиц гидроксида алюминия кремниевой составляющей, о чём свидетельствуют данные рентгеноэлементного анализа, приведённые в табл. 2, согласно которым в отдельно взятых частицах содержание кремния в образце, полученном из раствора от разложения нефелина, достигает 13.5 %, в образце, полученном из АКК — 4.04 %.

Структурно-поверхностные свойства полученных образцов представлены в табл. 3. Эти данные показывают, что наибольшей удельной поверхностью обладают агломераты, полученные из АКК, вместе с тем они имеют и наименьший расчётный средний диаметр частиц. В тоже время алюмосиликатные агломераты, полученные из нефелина, обладают достаточно большим расчётным средним диаметром частиц. Это косвенно подтверждает то, что кремниевая кислота, которая образуется в ходе сернокислотного разложения нефелина, действи-

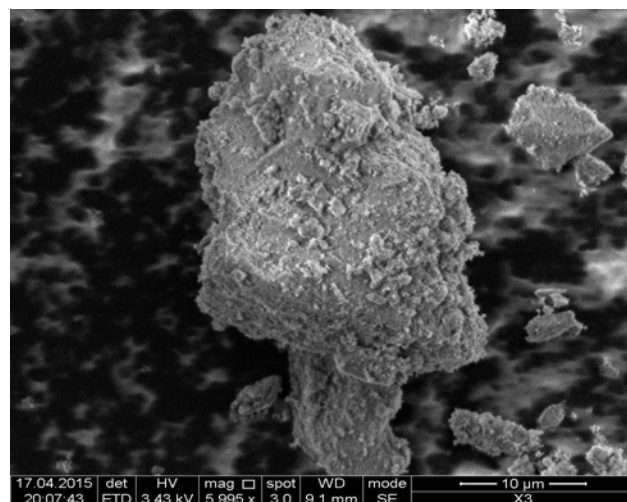
тельно «слипается» в ходе гидролиза в процессах водоочистки с коагуляционными хлопьями гидроксида алюминия и образует достаточно прочные и большие по своему размеру частицы, что и увеличивает эффективность водоочистки. Также у этого образца практически отсутствуют микропоры, в то время как два других образца обладают незначительной микропористой структурой. Для образцов О2 и О3 значения удельного объема мезопор превышают этот же показатель образца О1 в 46 и 30 раз соответственно. Таким образом, при гидролизе раствора, полученного с помощью сернокислотного разложения нефелина, образуются конгломераты практически не имеющие микро- и мезопор, при этом их основной объем пор (свыше 80 %) сосредоточен в порах диаметром более 20 нм (рис. 5а).

**Таблица 3.** Структурно-поверхностные свойства образцов, полученных из: О1 — раствора от сернокислотного разложения нефелина; О2 — АКК; О3 — реактивного  $Al_2(SO_4)_3$

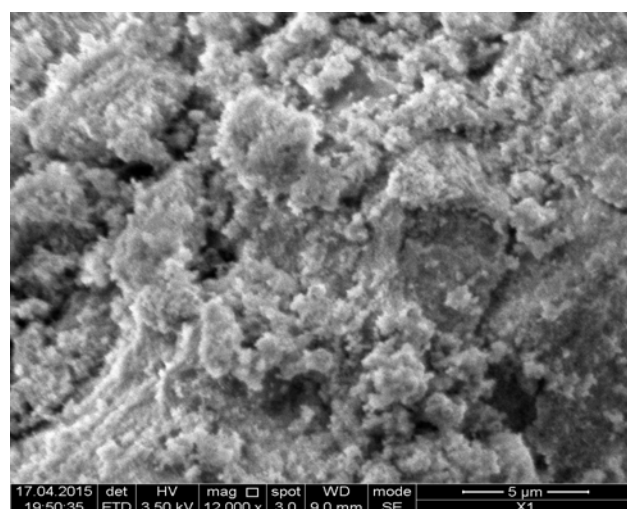
Показатель	Образец		
	О1	О2	О3
1. Удельная поверхность по методу БЭТ, м <sup>2</sup> /г	2.22	173.99	56.39
2. Удельная поверхность микропор ( $d < 1.7$ нм), м <sup>2</sup> /г	-	5.18	4.98
3. Удельная внешняя поверхность, м <sup>2</sup> /г	-	168.80	51.40
4. Удельный объем микропор ( $d < 1.7$ нм), см <sup>3</sup> /г	-	0.001528	0.002290
5. Удельный объем пор ( $1.7 \text{ нм} \leq d \leq 300 \text{ нм}$ ), определенный по методу ВЖ (адсорбция), см <sup>3</sup> /г	0.011634	0.541179	0.346678
6. Ширина пор по методу БЭТ, нм	11.59039	9.78513	13.54278
7. Диаметр пор по методу ВЖ (адсорбция), нм	19.6376	12.1135	23.2438
8. Диаметр пор по методу ВЖ (десорбция), нм	16.7950	10.7391	21.4434
9. Средний диаметр пор по методу ВЖ (адсорбция-десорбция), нм	18.2163	11.4263	22.3436
10. Средний диаметр частиц ( $d = 6 / (S_{уд. БЭТ} \cdot \rho)$ ( $\rho = 2423 \text{ кг/м}^3$ ), нм	1115	14	44



а)

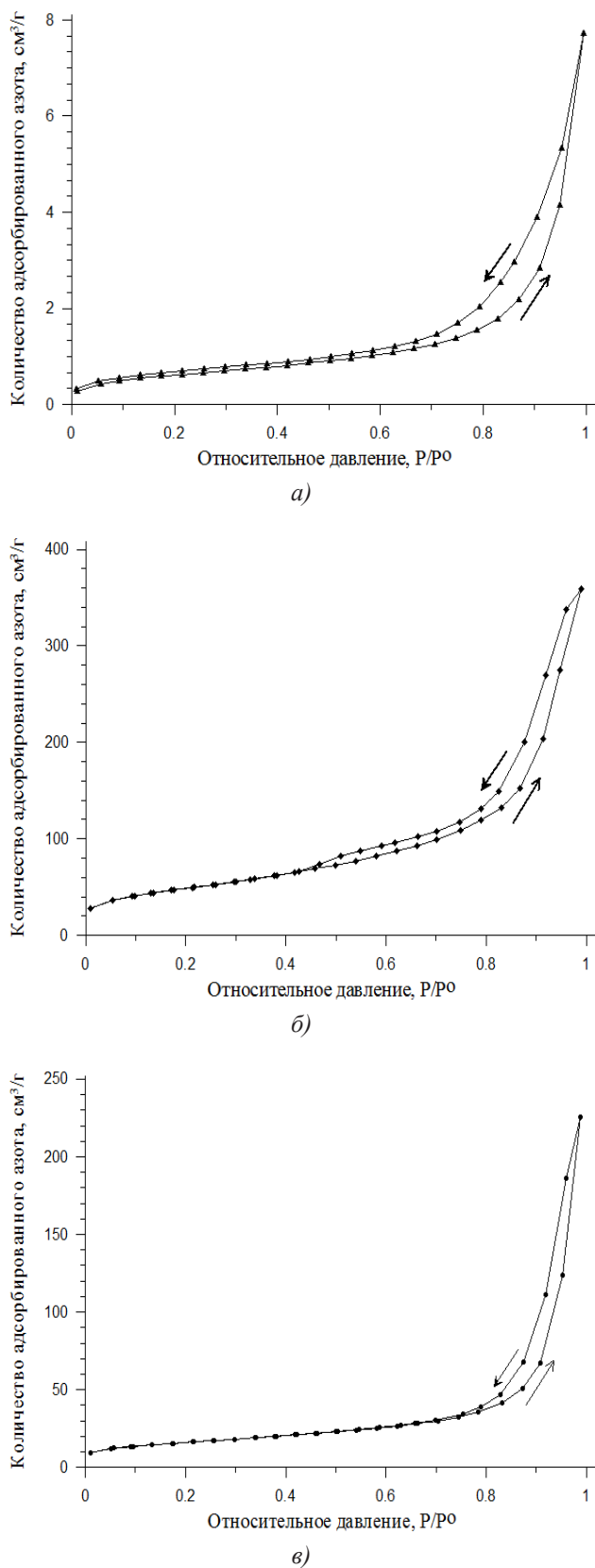


б)



в)

**Рис. 3.** Морфология образцов, полученных из: а — раствора от сернокислотного разложения нефелина; б — АКК; в — реактивного  $Al_2(SO_4)_3$

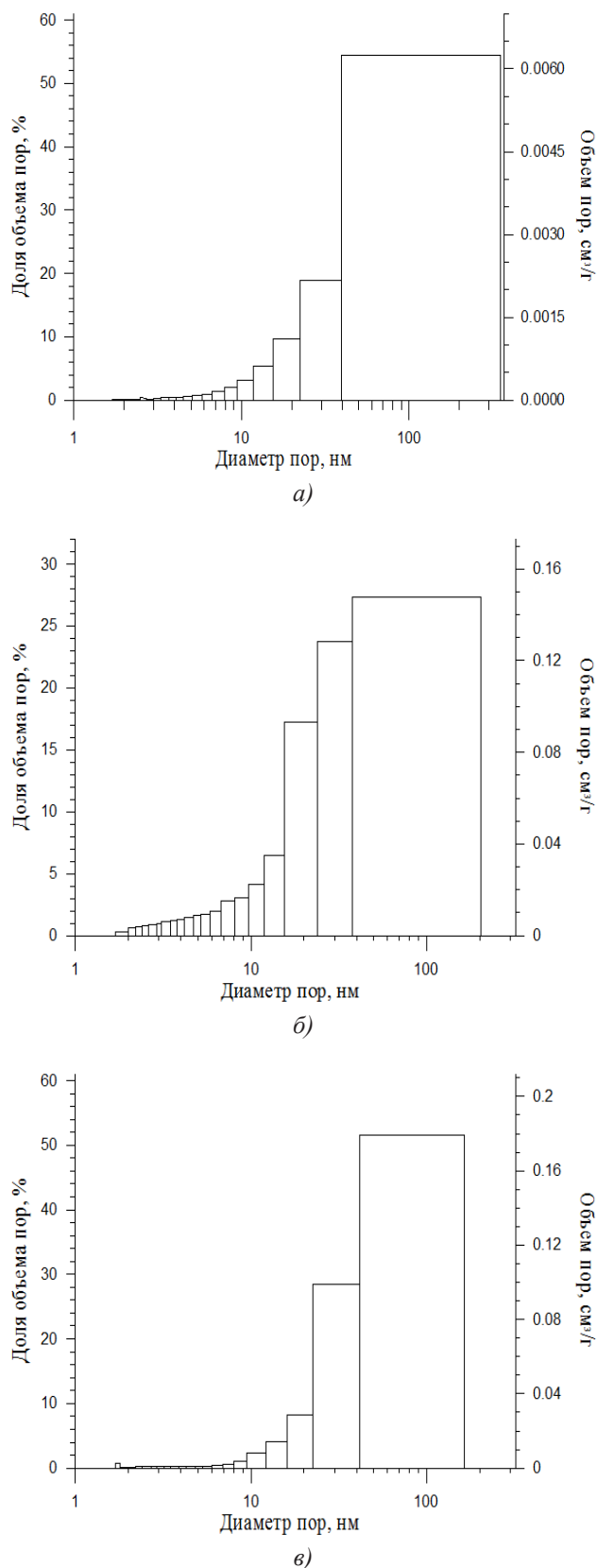


**Рис. 4.** Изотермы сорбции-десорбции азота образцами, полученными из:

*a* — раствора от сернокислотного разложения нефелина; *б* — АКК; *в* — реактивного  $Al_2(SO_4)_3$  (→ — сорбция; ← — десорбция)

На основе данных по сорбции-десорбции азота изучаемыми образцами были построены соответствующие изотермы, представленные на рис. 4. Из полученных графических зависимостей можно сделать вывод о том, что вид изотерм образцов О2 и О3 может быть отнесён к IV типу по классификации Брунауэра, Деминга, Деминга и Теллера (БДДТ) [7], что характерно для веществ, включающих в свою структуру мезопоры. Их отличительной особенностью является наличие петли гистерезиса на кривых сорбции-десорбции. Основной причиной появления такой петли является капиллярная конденсация азота (абсорбата) в мезопорах. Анализ этих кривых показывает, что петли гистерезиса имеют выпуклую форму в интервале значений  $P/P^0 = 0.9—1$  и вогнутую — в интервале значений  $P/P^0 = 0.65—0.86$ . Такие петли гистерезиса, согласно классификации Де Бэра, характерны для пор цилиндрической формы. Смыкание петель гистерезиса на обеих изотермах в процессе десорбции раньше, чем относительное давление достигнет величины 0.3, свидетельствует о практически полном отсутствии в образцах микропор с диаметром пор менее 2 нм. Это подтверждается данными рис. 5б и 5в, из которых видно, что для образца О2 объем микропор составляет менее 5 %, а для образца О3 — менее 1 %. Кривые изотерм сорбции образца О1 характерны для макропористых (тип II по классификации БДДТ) веществ, которые не обладают петлями гистерезиса. Также стоит отметить, что количество азота, адсорбированного образцом, полученным из раствора от сернокислотного разложения нефелина (рис. 4а), меньше в десятки раз по сравнению с двумя другими образцами, что говорит о минимальном количестве соответствующих пор. Согласно классификации ИЮПАК петли гистерезиса образцов О2 и О3 относятся к типу Н1, то есть форма их пор — цилиндрическая.

Данные рис. 5 показывают, что у всех образцов преобладают макропоры, то есть поры с диаметром больше 50 нм, при этом присутствует и небольшой процент мезо- и микропор. Хотелось отметить, что наибольшая доля мезо- и микропор из всех трёх образцов характерна для образца О2, что коррелируется с данными по удельной поверхности, которая максимальна именно для этого образца, а также с данными изотерм сорбции-десорбции, на которых наибольшее количество адсорбированного азота также наблюдается для этого же образца.



**Рис. 5.** Распределение объема пор по их диаметру для образцов, полученных из:

*а* — раствора от сернокислотного разложения нефелина; *б* — АКК; *в* — реактивного  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований были определены значения рН, при которых поверхностный заряд полученных коагуляционных осадков близок к нулю. Такие значения рН являются рекомендуемыми для очищаемых вод при их очистке с помощью исходных реагентов, которыми можно считать растворы, из которых с помощью гидролиза были выделены изучаемые образцы.

Исследование структурно-поверхностных свойств полученных образцов показало, что наибольшим средним диаметром обладают частицы, полученные гидролизом раствора от сернокислотного разложения нефелина, что подтверждает эффективность использования этого раствора в качестве алюмокремниевого коагулянта-флокулянта. Большой размер этих частиц способствует механическому захвату ими взвешенных примесей и быстрому последующему осаждению. Кроме того, видно, что при образовании алюмосиликатных агломератов в водной среде с наличием избытка коллоидного кремнезёма формируются крупные макропористые агломераты с плохо развитой поверхностью, в то время как образцы, полученные гидролизом растворов, не содержащих кремнекислоту или содержащие небольшое количество её высокополимеризованной формы, обладают относительно развитой удельной поверхностью.

Интересным фактом оказалось влияние небольшого, до 4 %, содержания кремния по данным рентгеноэлементного анализа в образце О2 на наличие мезопор, и, как следствие, трехкратное увеличение его удельной поверхности, по сравнению с образцом гидроксида алюминия, где кремний, а точнее, связанная кремниевая кислота, отсутствует. Эти данные говорят о том, что в процессе выкристаллизовывания алюмокалиевых квасцов из кремнезёмсодержащих растворов происходит их модификация аморфным диоксидом кремния, что способствует увеличению удельной поверхности образующихся агломератов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вейцнер Ю. И. // *Журнал всесоюзного химического общества им Д. И. Менделеева*, 1960, т. 5, № 6, с. 628—637.
2. 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.
3. Веляев Ю. О., Майоров Д. В., Захаров К. В. // *Химическая технология*, 2011, № 10, с. 614—620.

4. Захаров В. И., Веляев Ю. О., Майоров Д. В., Захаров К. В., Матвеев В. А. Патент РФ, № 2421400, 2011.
5. Parks G. A., de Bruyn P. L. // *J. Phys. Chem.*, 1962, vol. 66, no. 6, pp. 967—973.

6. Маслянский Г. Н., Шапиро Р. Н. *Каталитический риформинг бензинов*. Ленинград «Химия», 1985, 222 с.
7. Грег С., Синг К. *Адсорбция, удельная поверхность, пористость*: пер. с англ. 2-е изд. Москва, Мир, 1984, 306 с.

## INVESTIGATION OF STRUCTURE AND SOME ACID-BASE PROPERTIES OF THE SURFACE ALUMINOSILICATE AGGLOMERATES DERIVED FROM HYDROLYSIS OF THE SULFURIC ACID DECOMPOSITION OF NEPHELINE

© 2016 Yu. O. Velyaev, A. A. Ivanova

*Kursk State University, st. Radisheva, 33, 305000 Kursk, Russia*  
e-mail: velyaevyo@yandex.ru

Received 10.11.2015

**Abstract.** The optimal values of the acid polluted waters are identified in which the effectiveness of their complex treatment coagulants derived from domestic, natural, raw material aluminosilicate is maximized. We studied the coagulation-precipitation, obtained by hydrolysis of a solution of sulfuric acid from the decomposition of nepheline, potassium alum, extracted from the sulfuric acid solution from the decomposition of nepheline and the reactive solution of aluminum sulfate. The morphology, elemental composition, surface charge distribution, as well as structural and surface properties of the obtained samples were studied. It is found that the addition of silicon in the form of silicic acid-related derivatives, up to 4 % contributes threefold increase of the specific surface obtained silicon agglomerates. For samples silicon content of about 14 % leads to a sharp increase of average particle diameter and to a decrease of specific surface.

**Keywords:** nepheline, sulfuric acid processing, water treatment, aluminum-silicon agglomerates, absorption, isoelectric point.

### REFERENCES

1. Veitsner Yu. I. *Zhurnal vsesoyuznogo khimicheskogo obshchestva im D. I. Mendeleeva*, 1960, vol. 5, no. 6, pp. 628—637.
2. Zakharov V. I., Kalinnikov V. T., Matveev V. A., Maiorov D. V. *Khimiko-tehnologicheskie osnovy i razrabotka novykh napravlenii kompleksnoi pererabotki i ispol'zovaniya shchelochnykh alyumosilikatov*. Ch. 1 [Chemical and technological bases and the development of new areas of complex processing and use of alkali aluminosilicate. Part 1]. Apatity: Izd. KNTs RAN Publ., 1995, 181 p.

3. Velyaev Yu. O., Maiorov D. V., Zakharov K. V. *Khimicheskaya tekhnologiya*, 2011, no. 10, pp. 614—620.
4. Zakharov V. I., Velyaev Yu. O., Maiorov D. V., Zakharov K. V., Matveev V. A. Patent RF, no. 2421400, 2011.
5. Parks G. A., de Bruyn P. L. *J. Phys. Chem.*, 1962, vol. 66, no. 6, pp. 967—973.
6. Maslyanskii G. N., Shapiro R. N. *Kataliticheskie reforming benzinov* [Catalytic reforming gasolines]. Ленинград «Химия» Publ., 1985, 222 p.
7. Gregg S. J., Sing K. S. W. *Adsorption, surface area and porosity*. Moscow, Mir Publ, 1984, 306 p.

---

*Веляев Юрий Олегович* — к. т. н., старший преподаватель кафедры химии, Курский государственный университет; тел.: +7(471) 2701068, e-mail: velyaevyo@yandex.ru

*Velyaev Yurii O.* — Cand. Sci. (Eng.), Senior Lecturer, Department of Chemistry, Kursk State University; ph.: +7 (471) 2701068, e-mail: velyaevyo@yandex.ru

*Иванова Александра Александровна* — студентка 5 курса спец. «Фундаментальная и прикладная химия», Курский государственный университет; тел.: +7 (471) 2701068

*Ivanova Aleksandra A.* — student of Chemistry Department, Kursk State University; ph.: +7 (471) 2701068