

**В. Ф. Каблов, Н. У. Быкадоров, О. К. Жохова, М. П. Спиридонова,
Д. А. Провоторова, Г. Е. Заиков, Х. С. Абзальдинов**

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ПОЛИГИДРОКСОХЛОРИДА АЛЮМИНИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-АЦЕТОН

Ключевые слова: полигидроксохлорид алюминия, растворитель, ацетон, водно-ацетоновая фракция.

Проведено исследование растворимости полигидроксохлорида алюминия (ПГОХА) в системе ацетон-вода с целью выделения его в твёрдом состоянии, при этом удаление воды из исходного жидкого ПГОХА осуществлялось без термического нагрева в течение короткого времени. Определены оптимальные условия достижения высокой степени перехода ПГОХА из жидкого состояния в твёрдое.

Keywords: aluminum polyhydroxochloride, solvent, acetone, water and acetone fraction.

In order to separate aluminum polyhydroxochloride (APHOC) into the solid state a study of its solubility in the acetone-water was studied, the removal of water from the source of liquid APHOC is placed without thermal heating for a short time. The optimal conditions for achieving of high degrees of APHOC transition from liquid to solid.

Введение

Одна из главных задач технически развитых стран мира – рациональное использование водных ресурсов планеты, защита их от загрязнения. Решение этой задачи достигается, в частности, использованием флокуляционно-коагуляционных методов очистки природных и сточных вод. В настоящее время возросло количество исследований, связанных с изучением механизма получения и изучения свойств полимеров, обладающих флокулирующими свойствами. Спектр реальных технологических операций, основанный на применении таких полимеров, очень широк. К ним относятся: концентрирование и обезвоживание осадков сточных вод, очистка сточных вод и подготовка воды питьевого качества, производство бумаги и древесноволокнистых плит, обогащение полезных ископаемых и др. Во всех этих процессах в качестве коагулянтов и флокулянтов используются электролиты и полиэлектролиты.

Необходимость расширения ассортимента флокулирующих агентов обусловлена большими различиями в составах систем, обрабатываемых коагулянтами и флокулянтами.

Полигидроксохлорид алюминия (ПГОХА) широко используется в качестве коагулянта для целей водоподготовки и водоочистки [1, 2], для получения модифицированных коагулянтов на его основе [3, 4], для снижения водопроницаемости нефтяных скважин [5] и в других областях. Однако, промышленный выпуск коагулянтов на базе основных хлоридов алюминия осуществляется преимущественно в жидком виде, что создаёт ряд неудобств при его эксплуатации. Жидкий ПГОХА обладает повышенной коррозионной активностью за счёт свободной хлороводородной кислоты, образующейся вследствие гидролиза ПГОХА. Это требует применения специальной возвратной упаковочной тары, вызывает множество проблем при доставке его к месту потребления.

Для устранения этих недостатков целесообразно перевести коагулянт в более удобную твёрдую форму. Существует несколько способов перевода гидроксохлорида алюминия из жидкого состояния в

твёрдое. Это, например, осушение путём термического нагрева [6], добавление различных солей (NaCl, Al₂(SO₄)₃, MgCl₂ и т.д.) [7, 8], введением в систему аминоксодержащих веществ, например, гексаметилентетраамина [9]. Однако в первом случае требуются значительные энергозатраты, поскольку в исходно жидком гидроксохлориде алюминия содержится 54 – 70 % влаги. Добавки же различных солей увеличивают стоимость твёрдого продукта. Кроме того, вся имеющаяся влага (54 – 70 %) в связанном состоянии остаётся в готовом продукте, что увеличивает транспортные расходы.

В данной работе для получения твёрдого ПГОХА был использован метод замены растворителя. В качестве растворителя был выбран ацетон, который неограниченно растворяется в воде, а ПГОХА в нём практически не растворяется.

Методика эксперимента

Объектом исследования был высокоосновный ПГОХА [10] (ТУ-2152-312-05763450-2001) в виде водного раствора с содержанием основного вещества (полимер Al₂(OH)₃Cl) 54 масс. %, что составляет 10,6 масс. % по алюминию и 5,5 масс. % по хлорид-ионам. В качестве растворителя использовался ацетон марки ч.д.а. (ГОСТ 2603-79).

Твёрдый продукт получали путем перемешивания ацетона с раствором ПГОХА в массовых соотношениях 1 : (1,03 – 4,11) при комнатной температуре. При этом массовое соотношение ацетон : вода в растворе ПГОХА составило 1 : (0,11 – 0,45).

Содержание алюминия определяли методом комплексонометрического титрования, хлорид-ионов – аргентометрическим титрованием.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Для определения оптимального режима перевода ПГОХА из раствора в твёрдое состояние были проведены исследования с различным количественным соотношением ПГОХА : ацетон. Так, например, к 20 г раствора ПГОХА, содержащему 10,8

г основного вещества, добавили 20 мл (15,8 г) ацетона. Выпавший осадок отделили и высушили. Масса твёрдой фазы составила 4,2 г, т.е. в осадок перешло только 38,9 % ПГОХА, остальная часть его осталась в растворе. Такое неполное выделение ПГОХА связано с тем, что массовое соотношение ацетон : вода в растворе составило 1 : 0,58. В данном случае действие воды превалирует. Вода является более полярным веществом и в этой системе растворимость ПГОХА достаточно высока.

При увеличении количества введённого ацетона до 50 мл (39,5 г) к прежней навеске раствора ПГОХА (20 г), масса образовавшегося осадка составила 9,6 г или 88,9 %, что значительно больше, чем в предыдущем опыте. В этом случае соотношение ацетон : вода составило по массе 1 : 0,233. Таким образом, на степень перевода ПГОХА из жидкого состояния в твёрдое сильно влияет количество добавляемого ацетона.

В ходе проведения эксперимента было отмечено замедление и даже прекращение процесса фильтрации. Это связано с тем, что ацетон, имея низкую температуру кипения (56,24 °С), в ходе фильтрования испаряется, относительная концентрация воды в дисперсионной среде повышается. Вследствие этого осадок начинает растворяться и переходит в сильновязкий гель, который забивает поры фильтра и процесс прекращается.

Рассмотрено также влияние очередности введения компонентов в систему, поэтому в следующей серии экспериментов был изменён порядок смешивания реагентов: к 100 мл ацетона добавляли разные количества ПГОХА. Результаты опытов представлены в таблице 1.

Как видно из таблицы, при достижении соотношения ацетон : вода от 1:0,11 до 1:0,27 (опыты 1-3) выделяется твёрдый ПГОХА, который хорошо фильтруется. Это определяет достаточно высокую степень перехода ПГОХА из жидкого состояния в твёрдое.

При соотношении ацетон : вода от 1:0,36 до 1:0,45 резко уменьшается количество образуемого осадка, возрастает адгезия к стеклу и фильтрующему материалу. Это указывает на то, что концентрация воды в системе превысила концентрацию ацетона и растворимость ПГОХА значительно уменьшилась, поэтому он остаётся в растворе, образуя сильновязкий гель ПГОХА.

Т.е. при соотношении ацетон – вода выше, чем 1 : 0,27 большое количество ПГОХА (50 – 80%) остаётся в растворе и выносится вместе с фильтратом. Это происходит из-за того, что ацетон испаряется быстрее воды и в данной гетерогенной системе концентрация воды возрастает, осадок ПГОХА начинает растворяться и в итоге исчезает. В результате образуется сильновязкий гель ПГОХА.

Таким образом, при достижении соотношения 1 : 0,30 возникает необходимость в регенерации системы ПГОХА-ацетон-вода с целью повторного использования ацетона. Для этого проводилась фракционная разгонка фильтрата, содержащего ацетон, воду и частично ПГОХА. В этой серии опытов был выбран фильтрат с соотношением ацетон:вода =

1:0,55. В таблице 2 приведены результаты по разгонке 60 мл надосадочной жидкости.

Таблица 1 - Влияние соотношения в системе ацетон : вода на образование твёрдого ПГОХА

Масса раствора ПГОХА (г), добавляемого к 100 мл ацетона	Масса воды (г), введённой с ПГОХА	Отношение ацетон: вода, масс.ч.	Примечание
19,2	8,8	1 : 0,11	Образуется 98,6% твёрдого ПГОХА
29,6	13,6	1 : 0,17	Образуется 95,7% твёрдого ПГОХА
46,1	21,2	1 : 0,27	Образуется 88,7% твёрдого ПГОХА
62,6	28,8	1 : 0,36	Система разделилась на две фазы: 54% осадка и гель
76,9	35,4	1 : 0,45	Система разделилась на две фазы: 27% осадка и сильновязкий гель, обладающий большой адгезией к стеклу и фильтрующему материалу

Таблица 2 - Результаты фракционной разгонки водно-ацетонового фильтрата

Температура, °С	Объём отогнанной фракции, мл	Остаток, мл
58 – 59	35	25
61 - 62	20	5

При температуре кипения чистого ацетона (56,24 °С) отгонки нет. В области температур 58 – 59 °С (таблица 2) отгоняется ацетон с частичным содержанием воды (азеотроп), при этом количество водно-ацетоновой фракции составило 58,3 % от исходного объёма. Согласно справочным данным [11], в этом интервале отгоняется смесь ацетона с водой, содержащая 83,4 % ацетона.

В области температур 61 – 62 °С отгоняется 33,3 % водно-ацетоновой смеси с содержанием ацетона 53,7 – 58,0 %. Остаток (вода и ПГОХА) в объёме составил 8,4 %.

Полученные водно-ацетоновые фракции были испытаны для определения возможности выделения ПГОХА из раствора. Оказалось, что фракция № 1 выделяет ПГОХА в виде осадка в количе-

ственным отношении несколько меньшим, чем при использовании чистого ацетона. Фракция № 2 хуже, чем фракция №1 выделяет осадок, при этом наблюдается процесс гелеобразования из-за большого содержания воды в растворе. Фракция №3 не выделяет ПГОХА из раствора, поскольку в ней практически отсутствует ацетон.

С целью определения вероятности изменения состава ПГОХА при выделении его из раствора ацетоном, был проведён химический анализ различных фракций, результаты которого представлены в таблице 3.

Таблица 3 - Процентное соотношение ионов Al^{3+} : Cl^- в различных фракциях

Фракция	Содержание компонентов, масс.%		Процентное соотношение $Al^{3+} : Cl^-$ во фракции
	Al^{3+}	Cl^-	
Исходный раствор ПГОХА	10,60	5,50	1 : 0,519
Твёрдый ПГОХА, выделенный ацетоном	22,10	11,50	1 : 0,520
Фильтрат	0,1	0,056	1 : 0,560

Как видно из таблицы 3, процентное соотношение ионов Al^{3+} : Cl^- в жидком и твёрдом состояниях ПГОХА одинаково, т.е. обработка ацетоном не изменяет химический состав ПГОХА. Анализ фильтрата показал некоторое увеличение в нём хлорид-ионов по сравнению с их исходной концентрацией и концентрацией в твёрдом продукте. Это может быть связано с тем, что часть хлороводородной кислоты из раствора ПГОХА перешла в фильтрат.

Выводы

Проведенные исследования показали возможность перевода жидкого ПГОХА в твёрдое состояние путем взаимодействия его с ацетоном. Данный процесс протекает без каких-либо энергозатрат в течение короткого промежутка времени.

Методами аналитического контроля доказано, что выделение твердого ПГОХА из раствора предложенным способом не меняет его химический состав.

Из-за отсутствия в полученном продукте дополнительных неорганических солей (в отличие от предложенных в [7], [8]) он не обладает повы-

шенной гигроскопичностью, что позволяет длительно хранить его в неблагоприятных условиях.

Литература

1. Способ очистки природных и сточных вод от взвешенных частиц: патент РФ № 2174104 / Новаков И.А., Быкадоров Н.У., Радченко С.С., Жохова О.К., Пархоменко А.И. – 2001. Бюл. № 27.
2. Новаков И.А., Быкадоров Н.У., Радченко С.С., Жохова О.К., Уткина Е.Е., Зюзина Н.В. Исследование получения дисперсии при синтезе гидроксохлорида алюминия // Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов: сб. науч. трудов. – Волгоград, 1998. – С. 176.
3. Способ получения основных хлоридов алюминия (варианты): патент РФ № 2083495 / Новаков И.А., Быкадоров Н.У., Радченко С.С., Каргин Ю.Н., Мохов В.Ф., Жохова О.К. – 1997. Бюл. № 19.
4. Способ получения водорастворимого реагента для очистки природных и сточных вод и разделения фаз: патент РФ № 2174105 / Новаков И.А., Быкадоров Н.У., Радченко С.С., Отченашев О.П., Жохова О.К. – 2001. Бюл. № 27.
5. Быкадоров Н.У., Каблов В.Ф., Бондаренко С.Н., Кондруцкий Д.А., Жохова О.К. Исследование процесса водотделения при обработке алюмосиликатов смесью полиакриламида и гидроксохлорида алюминия // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2010. - № 2. – С. 32.
6. Основные хлориды алюминия, растворимые в спирте, и способ их получения: патент США № 3904741 / Дж. Л. Джонс и др. Заявл. 26.10.1970. Оpubл. 09.09.75.
7. Способ получения твёрдого хлоралюминийсодержащего коагулянта (варианты): патент РФ № 2122973 / Новаков И.А., Быкадоров Н.У., Радченко С.С., Жохова О.К., Уткина Е.Е. – 1998. Бюл. № 34.
8. Радченко С.С., Быкадоров Н.У., Новаков И.А., Жохова О.К., Уткина Е.Е., Отченашев О.П., Радченко Ф.С. О структурообразовании в концентрированных растворах высокоосновного гидроксохлорида алюминия и новых композициях коагулянтов на его основе // ЖПХ. – 2002. – Т. 75. Вып. 4. – С. 529.
9. Способ получения твёрдого хлоралюминийсодержащего коагулянта: патент РФ № 2255898 / Быкадоров Н.У., Новаков И.А., Каблов В.Ф., Радченко С.С., Жохова О.К., Кондруцкий Д.А. – 2005. Бюл. № 19.
10. Радченко С.С., Быкадоров Н.У., Новаков И.А., Жохова О.К., Уткина Е.Е., Отченашев О.П. Изучение процесса осаждения тонких дисперсий коагулянтами на основе гидроксохлорида алюминия с различными вязкостными характеристиками // Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов: сб. науч. трудов. – Волгоград, 1999. – С. 142.
11. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография. – М.: Мир, 1976. – 541 с.

© В. Ф. Каблов – сотр. Волжского политехн. ин-та; Н.У. Быкадоров – сотр. Волжского политехн. ин-та; О. К. Жохова – сотр. Волжского политехн. ин-та; М. П. Спиридонова – сотр. Волжского политехн. ин-та; Д. А. Провоторова – сотр. Волжского политехн. ин-та; Г. Е. Заиков – сотр. Института биохимической физики РАН; Х. С. Абзальдинов – канд. хим. наук, доц. каф. технологии пластических масс КНИТУ, ov_stoyanov@mail.ru.