

УДК[546.621.72.157.057:553.492.1].005.1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. А. ТЕНЯКОВ, М. Г. ЭДЛИН, Л. А. МЕЛЬНИКОВА

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПОГЛОЩАЮЩИХ
СПОСОБНОСТЕЙ СИНТЕЗИРОВАННЫХ И ВЫСУШЕННЫХ
НА ВОЗДУХЕ ГИДРООКИСЕЙ АЛЮМИНИЯ И ЖЕЛЕЗА**

(Представлено академиком А. В. Сидоренко 23 VII 1975)

Ранее, в рамках решения проблемы характера сред накопления бокситов, нами был проведен ряд экспериментальных работ по изучению состава поглощенного комплекса бокситов ⁽¹⁾ и свежесажженных гидроокисей алюминия и железа. Эти исследования подтвердили зависимость состава поглощенного комплекса бокситов от характера контактировавших с ними вод различных типов *, а также показали, что принципиально подобной же способностью обладают и коллоидные гидроокиси алюминия и железа.

Однако гораздо большая вероятность участия в формировании переотложенных, осадочных накоплений бокситов не коллоидных, а твердых (аморфных или кристаллических) частиц гидроокисей алюминия и железа или их агрегатов — сростков, заставили продолжить эту серию экспериментов и изучить поглощающие способности синтезированных, но высушенных гидроокисей алюминия и железа.

Гидроокиси алюминия и железа получались осаждением из растворов хлористого алюминия и хлорного железа с помощью аммиака. Высушивание производилось на воздухе при комнатной температуре в течение 7 дней. Сухие гидроокиси измельчались до тонкого порошка обычным истиранием.

В эксперименте использовались как чистые гидроокиси алюминия и железа, так и их смеси, составленные в пропорции Al_2O_3 к Fe_2O_3 как 75:25 и 95:5, что в первом случае соответствует примерному отношению этих компонентов в природных сильно железистых бокситах, а во втором — в маложелезистых их разностях.

Рентгенографическое изучение показало, что высушенная гидроокись алюминия — высокодисперсное вещество с индивидуализированной структурой, однако не идентифицирующейся со структурами известных гидроокислов алюминия; вещество высушенной гидроокиси железа полностью отвечает β - $FeOOH$ (akaganeite), обычно получаемой при гидролизе $FeCl_3$ или FeF_3 в растворах при температуре 60—100°С в течение 6 час. ⁽²⁾.

В первой серии опытов каждая из искусственно полученных гидроокисей и их смесей подвергалась воздействию раствора типа засолняющих лагун (3С) **. Во второй серии в качестве среды служил раствор типа нормальной морской воды (1С) и, наконец, в третьей серии экспериментов раствор отвечал пресным водам хлоридного типа (1/35С).

* В экспериментах были использованы растворы, соответствующие поверхностным водам различной концентрации: 1) водам засолняющихся лагун (3С); 2) водам опресненных лагун (0,2С); 3) поверхностным водам хлоридного типа (1/35С); 4) пресным водам гидрокарбонатного типа.

** Буквой С обозначается концентрация раствора, отвечающая по содержанию основных компонентов нормальной морской воде.

Таблица 1

Состав поглощенного комплекса свежесоздаваемых и высушенных на воздухе гидроксидов алюминия и железа и их смесей

№ серии конц. растворов	№ варианта	Гидроокиси Al и Fe и их смеси	Вес, г	Отношение в смесях Al_2O_3/Fe_2O_3 , %	Содержание в 100 г гидроокисей								Сумма поглощенных катионов (мг/экв на 100 г)	Процент-эквивалент от суммы поглощенных катионов			
					Ca ²⁺		Mg ²⁺		Na ⁺		K ⁺			Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺
					%	мг/экв	%	мг/экв	%	мг/экв	%	мг/экв					
I 3C	1	Al(OH) ₃	15,29	75 : 25 95 : 5	0,1345	6,7231	0,1457	11,9892	0,0082	0,3552	0,0020	0,0515	19,1190	35,16	62,71	1,86	0,27
	2	Fe(OH) ₃	13,38		0,0886	4,4283	0,0461	3,7942	0,0357	1,5540	0,0034	0,0879	9,8644	44,89	30,46	15,75	0,89
	3	Al(OH) ₃ +Fe(OH) ₃	11,47Al ₂ O ₃ +3,34Fe ₂ O ₃		0,0837	4,1855	0,0665	5,4726	0,0020	0,0891	0,0020	0,0503	9,7975	42,72	56,86	0,91	0,51
	4	Al(OH) ₃ +Fe(OH) ₃	14,52Al ₂ O ₃ +0,67Fe ₂ O ₃		0,0871	4,3545	0,0906	7,4605	0,0023	0,1020	0,0004	0,0116	11,9286	36,50	62,54	0,85	0,10
II 1C	1	Al(OH) ₃	15,29	75 : 25 95 : 5	0,0898	4,4921	0,0654	5,3859	0,0063	0,2742	0,0012	0,0312	10,1834	44,11	52,89	2,69	0,31
	2	Fe(OH) ₃	13,38		0,0630	3,1525	0,0421	3,4684	0,0036	0,1580	0,0022	0,0566	6,8355	46,12	50,74	2,31	0,83
	3	Al(OH) ₃ +Fe(OH) ₃	11,47Al ₂ O ₃ +3,34Fe ₂ O ₃		0,0438	2,1893	0,0641	5,2761	0,0030	0,1323	0,0025	0,0644	7,6621	28,57	68,86	1,73	0,84
	4	Al(OH) ₃ +Fe(OH) ₃	14,52Al ₂ O ₃ +0,67Fe ₂ O ₃		0,0575	2,8766	0,0648	5,3361	0,0040	0,1746	0,0076	0,1945	8,5818	33,52	62,18	2,03	2,27
III 1/35C	1	Al(OH) ₃	15,29	75 : 25 95 : 5	0,0113	0,5635	0,0106	0,8700	0,0014	0,0602	0,0017	0,0446	1,5383	36,63	56,56	3,91	2,90
	2	Fe(OH) ₃	13,38		0,0065	0,3250	0,0077	0,6384	0,0013	0,0551	0,0014	0,0371	1,0556	30,79	60,43	5,22	3,51
	3	Al(OH) ₃ +Fe(OH) ₃	11,47Al ₂ O ₃ +3,34Fe ₂ O ₃		0,0118	0,5911	0,0109	0,8968	0,0019	0,0842	0,0005	0,0131	1,5852	37,29	56,57	5,31	0,83
	4	Al(OH) ₃ +Fe(OH) ₃	14,52Al ₂ O ₃ +0,67Fe ₂ O ₃		0,0067	0,3344	0,0074	0,6094	0,0015	0,0641	0,0030	0,0776	1,0855	30,81	56,14	5,90	7,15

Количественное определение поглощенных катионов (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) после их вытеснения однонормальным раствором хлористого аммония проводилось согласно методике, примененной нами ранее (¹). Натрий и калий определялись с помощью фотометрии пламени, кальций и магний — комплексометрическими методами. Чувствительность определения щелочных катионов 0,0005%, относительная ошибка 10–15%. Для щелочно-земельных элементов эти величины составляют 0,00n% и 50%*. При аналитическом определении катионов вводились поправки на возможное загрязнение этими катионами исходных объектов до взаимодействия их с растворами («глухой» опыт). Окончательные результаты эксперимента представлены в табл. 1.

Как видно из представленных данных, в составе поглощенного комплекса изученных образцов во всех случаях щелочно-земельные элементы (Ca^{2+} и Mg^{2+}) преобладают над щелочными (Na^+ и K^+). Особенно низкие содержания отмечаются для калия, что, безусловно, связано с его низкой концентрацией в исходных растворах (табл. 2). Хотя концентрация Na^+ в контактировавших растворах выше концентраций других катионов, его роль в составе поглощенных катионов тоже относительно невелика. Видимо, это связано с известной в теории сорбции гораздо более высокой энергией поглощения щелочно-земельных элементов по сравнению со щелочными.

Таблица 2

Химический состав исходных растворов (мг-экв на 1000 мл раствора)

Концентрация	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	Сумма катионов	SO_4^{2-}	HCO_3^-	Cl^-	Сумма анионов
3С	56,36	327,67	1440,13	25,47	1849,65	3,00	157,39	1444,18	1804,58
1С	18,79	109,22	480,04	8,49	616,55	1,00	52,46	481,39	601,52
1/35С	0,69	3,13	12,52	0,25	16,59	0,08	1,52	15,85	17,45

Отчетливо наблюдается зависимость состава поглощенных катионов и гидроокисей Al и Fe и их смесей от общей концентрации контактировавших растворов. С повышением концентрации последних в составе адсорбированных оснований увеличивается содержание Ca^{2+} , Mg^{2+} и Na^+ . Для первой и второй серии опытов (растворы типа 3С и 1С) это увеличение не столь значительно: концентрация указанных элементов возрастает всего в 1,5–2 раза или изменяется еще в меньшей степени. Если же сравнить результаты первой и третьей серии экспериментов (растворы типа 3С и 1/35С), то можно отметить, что содержание основных компонентов поглощенного комплекса исследуемых объектов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+) увеличивается, в среднем, на целый порядок. В связи с очень низким содержанием калия, каких-либо закономерностей в его поведении проследить не удастся. В поглощенном комплексе магний обычно преобладает над кальцием как в абсолютных цифрах, так и в относительных количествах, что хорошо согласуется с соотношением этих элементов в реагирующих растворах (табл. 2). Чистая гидроокись алюминия более четко реагирует на изменение солёности контактирующих растворов, чем чистая гидроокись железа.

Величина общей емкости поглощения изученных образцов также закономерно изменяется в зависимости от концентрации исходных растворов. По абсолютной величине общая емкость поглощения гидроокисей Al и Fe приближается к каолиновым глинам (2–20 мг/экв на 100 г). В опытах с растворами типа 3С она примерно в 10 раз выше по сравнению с экспериментами, в которых применялись разбавленные растворы (1/35С). Интересно отметить, что сумма поглощенных катионов чистой гидроокиси алюминия в 1,5–2 раза выше, чем чистой гидроокиси железа. Даже небольшая при-

* При малых содержаниях ($n \cdot 10^{-2}$ – $n \cdot 10^{-4}\%$).

мель гидроокиси железа существенно понижает общую обменную емкость смеси.

В целом в результате проведенных экспериментов удалось установить, что искусственно полученные и высушенные на воздухе гидроокиси алюминия и железа и их смеси характеризуются способностью сорбировать катионы из контактирующих с ними растворов и, таким образом, можно утверждать, что в изученных ранее природных образцах бокситов (³, ⁴) в процессах сорбции наряду с каолинитом принимали участие и основные породообразующие минералы бокситов.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт минерального сырья
Москва

Поступило
17 VII 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. А. Теняков и др., Геохимия, № 6 (1974). ² A. L. Mackey, Mineral. Mag., v. 32, № 250 (1960). ³ В. А. Теняков и др., ДАН, т. 202, № 6 (1972). ⁴ В. А. Теняков и др., В сб.: Новые данные по геологии бокситов, М., 1973.