

Л и т е р а т у р а

1. Матулис Ю.Ю. Блестящее хромирование. - В сб.: Блестящие электролитические покрытия. Вильнюс, 1969, с.132 - 175.
2. Roubal I. Chromabscheidung aus einem chromsäurefreien Electrolyten. - Metall, 1978, 32, N 4, p. 343 - 444.
3. Chrowther I.C., Renton S. Recent developments in trivalent chromium plating. - Electroplat. Met. Finish, 1975, 28, N 5, p. 6 - 14.
4. Карнаев Н.А., Мохов А.Г., Левин А.И. К вопросу о состоянии прикатодного слоя при электроосаждении хрома из его трехвалентных соединений. - Электрохимия, 1971, 7, № 10, с. 1465 - 1467.
5. Программы по математической статистике для ЭВМ "Минск-22" / Под ред. Г.Н.Веселой. - М., 1969, с. 148 - 184.
6. Новик Ф.С. Математические методы планирования экспериментов в металловедении. Разд. III. - М., 1971, с. 47 - 94.
7. Фаличева А.И., Никитин В.Д., Савинова Н.В. Исследование условий гальванического хромирования из сернокислых электролитов. - КПХ, 1963, 36, № 37, с. 1511.
8. Кудрявцев Н.Т., Пшилуски Я.Б., Потапов И.И. Исследование растворов сернокислого хрома для электролитического нанесения хромовых покрытий. - Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технолог., 1962, 5, с. 615.
9. Иодялене Н.В. О механизме процессов, происходящих при электровосстановлении Cr^{3+} : Автореф. дис. ... канд. хим. наук. - Вильнюс, 1971.

УДК 628.162.524:628.337

Г.И.Новиков, докт. хим. наук (БТИ),
А.М.Романов, В.А.Матвеевич, Р.В.Дрондина
(ИПФ АН МССР), В.Б.Дроздович (БТИ)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ АЛЮМИНИЯ С ФТОРОМ В ПРИСУТСТВИИ АНИОНОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

В работе [1] показано, что на очистку природных вод от фтора гидроокисью алюминия существенное влияние оказывают природа, концентрация и соотношение присутствующих анионов. С уменьшением концентрации бикарбонат-ионов повышается эффективность обесфторивания воды гидроокисью алюминия, полученной гидролизом сернокислого алюминия. В то же время на процесс очистки природных вод гидроокисью алюминия, полученной электрохимическим путем, не было обнаружено заметного влияния концентрации анионов HCO_3^- [1].

Как отмечается в ряде работ последних лет [2, 3], фтор сорбируется гидроокисью алюминия в основном в виде комплексов в области pH, соответствующей максимальной сорбционной способности $Al(OH)_3$.

Целью настоящей работы явилось изучение процесса комплексообразования алюминия с фтором в присутствии бикарбонат-, сульфат- и хлорид-ионов.

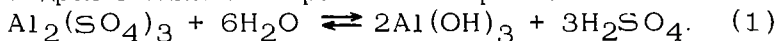
Влияние анионного состава на процесс комплексообразования изучали методом треугольных диаграмм [1]. Гидроокись алюминия получали гидролизом сульфата алюминия. При этом концентрация анионов HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} составляла 20 моль/м³. Все опыты проводились при температуре 25°C с начальной концентрацией фторид-ионов, не превышающей 1 моль/м³. Концентрацию не связанного в комплекс фтора (C_F^I) определяли потенциометрическим методом с использованием лантан-фторидного электрода марки ЭЕ-VI и хлорсеребряного электрода сравнения. По разности между введенным количеством фтора - (C_F^I) и (C_F^I) вычисляли концентрацию связанного в комплекс фтора (C_F^{II}) при pH, равном pH процесса сорбции [3]. Затем, после разрушения комплексов, путем изменения pH до 7,8-8,0 определяли концентрацию (C_F^{III}), характеризующую суммарное количество фтора (ионного и комплексного, не адсорбированного гидроокисью алюминия [3]). Разность $C_F^{III} - C_F^I = \Delta$ отражает количество фтора, связанного при данном pH в комплекс и не адсорбированного гидроокисью алюминия.

На рис. 1 показано влияние анионного состава воды на степень закомплексованности фторид-ионов с ионами алюминия. Данные, полученные экспериментальным путем, подтверждают, что эта величина, а также адсорбционная способность гидроокиси алюминия зависят в основном от концентрации бикарбонат-ионов. Увеличение степени закомплексованности наблюдается с уменьшением концентрации бикарбонат-ионов и достигает максимального значения вдоль линии $Cl^- - SO_4^{2-}$ *. При этом концентрация OH^- -ионов остается постоянной для всех точек треугольной диаграммы. Из диаграммы следует, что концентрация Cl^- и SO_4^{2-} -ионов не влияет на степень закомплексованности.

В табл. 1 приведены экспериментальные данные по сорбции фторид-ионов гидроокисью алюминия, полученной гидролизом сернокислого алюминия при различных концентрациях анионов HCO_3^- и значениях pH среды.

* Обозначения на рис. 1 соответствуют степени закомплексованности фторид-ионов с ионами алюминия, %.

Анализ экспериментальных данных показывает, что с увеличением концентрации HCO_3^- уменьшается сорбция и степень закомплексованности фтора. Как было показано [4], в отсутствие примесей гидролиз алюминия протекает по реакции



В присутствии бикарбонат-ионов, входящих в состав природных вод, равновесие для реакции (1) смещается вследствие нейтрализации образовавшейся кислоты, и гидролиз идет с дальнейшим разложением сернокислого алюминия [4]. В результате происходит снижение концентрации свободных ионов алюминия, принима-

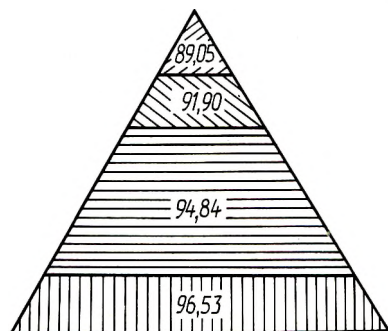


Рис. 1. Влияние анионного состава воды на степень закомплексованности фторид-ионами алюминия. Суммарная концентрация анионов 20 моль/м³.

Табл. 1. Сорбционная способность гидроокиси алюминия по отношению к фторид-ионам при различных концентрациях анионов HCO_3^- и значениях pH

Концентрация HCO_3^-	Концентрация фтора $\times 10^{-1}$, моль/м ³				Степень закомплексованности фтора, %	Степень сорбции фтора, %
	C_F^I	C_F^{II}	C_F^{III}	$C_F^{III} - C_F^I = \Delta$		
pH = 6,18						
0	0,253	9,747	0,858	0,605	97,47	91,42
4	0,411	9,589	1,021	0,610	95,80	89,79
10	0,695	9,305	1,305	0,610	93,05	86,95
20	0,974	9,026	1,595	0,621	90,26	84,05
pH = 6,44						
0	0,347	9,653	0,810	0,463	96,53	91,89
4	0,516	9,484	0,968	0,452	94,84	90,32
10	0,810	9,190	1,263	0,453	91,90	87,34
20	1,095	8,905	1,558	0,463	89,05	84,32
pH = 6,60						
0	0,389	9,611	0,842	0,453	96,11	91,58
4	0,568	9,432	1,010	0,442	94,32	89,90
10	0,895	9,105	1,337	0,442	91,05	86,63
20	1,142	8,858	1,589	0,447	88,58	84,11

ющих участие в образовании комплексов с ионами фтора, что в свою очередь приводит к снижению степени закомплексованности фтора.

Как было показано в нашей работе [3], при $pH = 6,44$, который является оптимальным для сорбции фторид-ионов гидроокисью алюминия, степень закомплексованности в отсутствие HCO_3^- -ионов увеличивается на 7% по сравнению с растворами, в которых концентрация бикарбонат-ионов равна 20 моль/м^3 . Это соответствует концентрации бикарбонат-ионов в природных водах.

В результате увеличения комплексобразования растет и количество сорбированных алюмофторидных комплексов при данном значении pH , что приводит к увеличению сорбции фторид-ионов. В этих условиях разность между C_F^{III} и C_F^I (Δ) при постоянной концентрации ионов OH^- практически не зависит от концентрации HCO_3^- , определяется pH раствора и, по-видимому, связана с зарядом поверхности гидроокиси алюминия.

Известно [5], что при уменьшении pH от 6,5 до 4,5 происходит увеличение степени диссоциации поверхностных групп гидроокиси, в связи с чем коллоидные частицы приобретают положительный заряд. Если бы между ионами фтора происходил обмен с OH^- -ионами диффузного слоя или если бы они связывались ионами Al^{3+} , обладающими свободными связями, то при уменьшении pH среды следовало бы ожидать увеличения сорбции фторид-ионов, чего не наблюдается в условиях эксперимента. Так как коллоидные частицы $Al(OH)_3$ имеют положительный заряд, следует ожидать уменьшения сорбции на них положительно заряженных алюмофторидных комплексов при увеличении концентрации ионов водорода, что и наблюдается на практике. Чем меньше величина pH , тем больше количество неадсорбированных алюмофторидных комплексов (Δ).

Как известно [3], процесс электрокоагуляционной очистки природных вод от фтора проводят при $pH = 6,35-6,65$, которому соответствует изоэлектрическая точка гидроокиси алюминия. С другой стороны, чтобы достичь этого значения pH при электрокоагуляции, необходимо снизить начальное значение pH воды до $5,35-5,65$, так как известно [6], что при проведении этого процесса в слабокислой среде происходит подщелачивание раствора на $1,0-1,5$ ед. В то же время подкисление воды до $pH = 5,35-5,65$ приводит к уменьшению концентрации бикарбонат-ионов до 2 моль/м^3 . Это обстоятельство, как мы уже показали выше, способствует увеличению степени сорбции фторид-ионов и повышению эффекта очистки вод от указанных ионов.

Таким образом, при проведении процесса электрокоагуляци-

енной очистки природных вод от фтора максимальная степень очистки достигается как за счет повышения сорбционной способности гидроокси алюминия, так и за счет снижения начальной концентрации бикарбонат-ионов в результате водоподготовки.

Л и т е р а т у р а

1. Бычин Н.А., Сметанкина В.И. Исследование методов очистки воды от фтора. - Физическая гидродинамика. Киев, 1977. - 151 с. 2. Фаткуллин И.Г., Березюк В.Г., Пушкарев В.В. Соосаждение малых количеств фтора с осадками оксигидратов алюминия. - ЖПХ, 1975, 48, № 7, с. 1428. 3. Выяснение природы процессов, происходящих при химическом и электрохимическом обесфторивании природных вод / Г.И.Новиков, Р.В.Дрондина, В.А.Матвеевич и др. - Деп. рукопись в ВИНТИ 13.05.1981, № 2209-81. Библ. указ. № 9, 1981. - 15 с. 4. Скопинцев Б.А. Исследование реакции между сернокислым алюминием и бикарбонатами природных вод. - Водоснабжение и санитарная техника, 1938, № 3, с. 217. 5. Бабенков Е.Д. Очистка воды коагулянтами. - М., 1977. - 353 с. 6. Очистка воды электрокоагуляцией / Л.А.Кульский, П.П.Строкач, В.А.Слипченко, Е.И.Сайгак. - Киев, 1978. - 111 с.