

УДК 551.464.1

## РАСТВОРИМОСТЬ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ И ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ РАСТВОРЕННОГО АЛЮМИНИЯ В МОРСКОЙ ВОДЕ

© 2011 г. А. В. Савенко<sup>1</sup>, В. С. Савенко<sup>2</sup><sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, географический факультет

e-mail: Alla\_Savenko@rambler.ru

Поступила в редакцию 06.07.2009 г.

Экспериментально определена растворимость синтезированных различными способами трех образцов гидроксида алюминия в морской воде с соленостью 35‰ и pH = 7.4–8.2 при 25°C. Растворимость двух фаз, прошедших стадию старения, осажденных: а) из кипящего раствора сульфата алюминия и б) непосредственно из морской воды при комнатной температуре, различалась незначительно и имела минимум в интервале pH = 8.05–8.10. Растворимость гидроксида алюминия, осажденного из раствора сульфата алюминия при комнатной температуре (не прошедшего стадию старения), была примерно в два раза выше и достигала минимальных значений при pH ≈ 7.9. Анализ зависимости концентрации растворенного алюминия от величины pH позволяет считать, что при pH < 8.05 основной формой нахождения алюминия в морской воде является гидроксокомплекс  $Al(OH)_2^+$ , тогда как при pH > 8.10 преобладает анион  $Al(OH)_4^-$ . Электронейтральные гидроксокомплексы  $Al(OH)_3^0$  могут доминировать лишь в узком диапазоне pH = 8.05–8.10 и в целом имеют, по-видимому, второстепенное значение.

Представления о физико-химическом состоянии растворенного алюминия в морской воде базируются на результатах термодинамических расчетов, согласно которым основными формами его нахождения являются гидроксокомплексы при доминировании  $Al(OH)_3^0$  и  $Al(OH)_4^-$  [2, 5]. Имеющиеся экспериментальные данные о растворимости гидроксида алюминия в морской воде [1, 3], на основе которых можно было бы сделать вывод о формах нахождения растворенного алюминия, недостаточно хорошо согласуются между собой, что довольно часто наблюдается для труднорастворимых фаз, синтезированных в разных условиях.

Цель настоящей работы состояла в выяснении форм нахождения растворенного алюминия в морской воде по данным экспериментального изучения растворимости фаз гидроксида алюминия, различающихся по условиям приготовления.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В экспериментах использовалось три образца гидроксида алюминия. Первая фаза  $Al(OH)_3$  была синтезирована путем осаждения при комнатной температуре непосредственно из морской воды. Для этого к 2 л искусственной морской воды с соленостью 35‰ и повышенной величиной карбонатной щелочности ( $Alk = 3.2$  мг-экв/л) при интенсивном перемешивании добавлялся 1 мл 0.2 М раствора  $Al_2(SO_4)_3$ , после чего образовавшаяся суспензия выдерживалась в течение двух месяцев. Перед поста-

новкой экспериментов морская вода с осадком гидроксида алюминия интенсивно взбалтывалась, а затем отбирались аликвоты суспензии по 100 мл.

Вторая фаза была получена в результате быстрого смешения равных объемов (1 л) 0.01 М раствора  $Al_2(SO_4)_3$  и 0.06 М раствора NaOH при комнатной температуре с последующим промыванием дистиллированной водой на воронке Бюхнера до отсутствия качественной реакции на сульфат-ионы с хлоридом бария. Синтез третьей фазы проводился путем смешения равных объемов растворов  $Al_2(SO_4)_3$  и NaOH тех же концентраций, что и в предыдущем случае, но нагретых до кипения. Образовавшийся осадок в течение двух недель отмывался от растворимых солей декантацией дистиллированной водой до отсутствия реакции на сульфат-ионы с хлоридом бария с периодическим нагреванием до 100°C для ускорения процесса старения. После очистки гелевидные осадки гидроксида алюминия доводились дистиллированной водой до 50 мл. При постановке экспериментов к 100 мл нормальной морской воды пипетдозатором добавлялось по 1 мл геля  $Al(OH)_3$  и 1 мл искусственной морской воды с соленостью 70‰ для восстановления солевого фона.

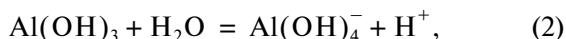
Величина pH в опытах варьировалась добавлением 0–10 мл 0.2 N раствора буры (с равными аликвотами 70‰ морской воды для сохранения постоянства солевого состава) или 0–4 мл 35‰ кислой морской воды, в которой часть NaCl (0.2 М) была замещена эквивалентным количеством HCl.

Эксперименты проводились в полипропиленовых банках объемом 120 мл. В течение трех недель пробы интенсивно перемешивались на шейкере по 4–5 часов в день до достижения постоянной концентрации растворенного алюминия. Температура растворов составляла  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ . Перед анализом пробы фильтровались через мембранный фильтр 0.45 мкм, после чего в фильтрате определялась концентрация алюминия спектрофотометрическим методом с эриохромцианином [4] с точностью  $\pm 3\%$  и измерялась величина рН потенциометрическим методом с точностью  $\pm 0.005$  рН.

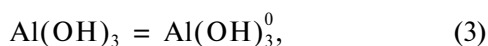
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты экспериментов, представленные в таблице, показали, что растворимость разных фаз гидроксида алюминия имеет различия, проявляющиеся как в абсолютной величине концентрации растворенного алюминия, так и в величине минимума растворимости, приходящегося на интервал рН = 7.9–8.1 (рисунок).

Наименьшая и близкая по абсолютной величине растворимость свойственна фазам гидроксида алюминия, прошедшим стадию старения: осажденным из морской воды и кипящего раствора сульфата алюминия. Для этих фаз минимум растворимости наблюдается в интервале рН = 8.05–8.10. При рН < 8.05 величина производной  $d\lg[\Sigma\text{Al}]/d\text{pH} \approx -1$ ; при рН > 8.10 происходит инверсия угла наклона:  $d\lg[\Sigma\text{Al}]/d\text{pH} \approx 1$ . Исходя из стехиометрии реакций



можно сделать вывод о нахождении основной массы растворенного алюминия при рН < 8.05 в форме  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ , а при рН > 8.10 – в форме  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ . Электронейтральные гидроксокомплексы  $\text{Al}(\text{OH})_3^0$ , концентрация которых в равновесии с чистыми фазами гидроксида алюминия не зависит от кислотности среды:



могут доминировать лишь в узком диапазоне рН = 8.05–8.10 и в целом, по-видимому, играют второстепенную роль.

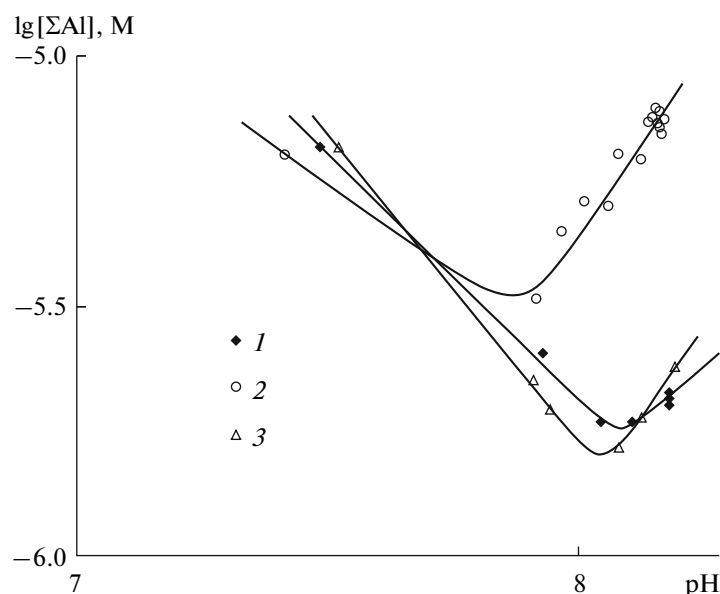
Растворимость фазы гидроксида алюминия, осажденной из раствора сульфата алюминия при комнатной температуре и предварительно не прошедшей стадию старения, примерно в два раза выше и имеет немного смещенный минимум равновесной концентрации растворенного алюминия, зафиксированный при рН  $\approx 7.9$  (рисунок).

Следует отметить, что производная  $d\lg[\Sigma\text{Al}]/d\text{pH}$  наиболее близко соответствует стехиометрии реак-

Растворимость гидроксида алюминия в морской воде с соленостью 35‰ при  $25^\circ\text{C}$

$[\Sigma\text{Al}]$ , мкМ	$\lg[\Sigma\text{Al}]$ , М	рН
Фаза, осажденная из морской воды с добавкой $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ при комнатной температуре		
2.12	–5.67	8.18
2.06	–5.69	8.19
2.02	–5.69	8.19
2.08	–5.68	8.18
1.86	–5.73	8.11
1.86	–5.73	8.05
2.55	–5.59	7.93
6.57	–5.18	7.49
Фаза, осажденная из раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ при комнатной температуре		
7.48	–5.13	8.18
7.26	–5.14	8.17
7.35	–5.13	8.16
7.03	–5.15	8.17
7.78	–5.11	8.17
7.88	–5.10	8.16
7.55	–5.12	8.15
7.44	–5.13	8.14
6.23	–5.21	8.13
6.41	–5.19	8.08
5.02	–5.30	8.07
5.13	–5.29	8.01
4.47	–5.35	7.97
3.26	–5.49	7.92
6.34	–5.20	7.42
Фаза, осажденная из кипящего раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$		
2.40	–5.62	8.20
1.89	–5.72	8.13
1.65	–5.78	8.08
1.96	–5.71	7.95
2.25	–5.65	7.91
6.61	–5.18	7.52

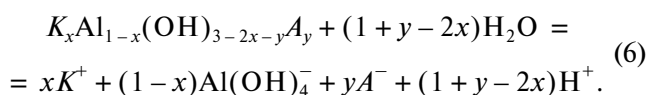
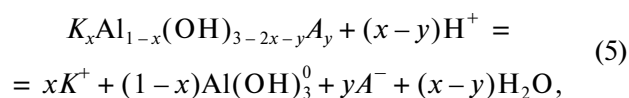
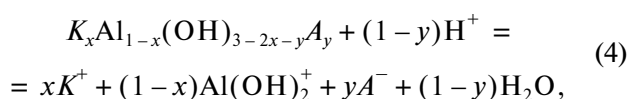
ций (1) и (2) в случае фазы, осажденной из морской воды и прошедшей стадию старения. Для фаз, осажденных из кипящего и, особенно, холодного раствора сульфата алюминия, производные  $d\lg[\Sigma\text{Al}]/d\text{pH}$  несколько отличаются от теоретических значений, что, скорее всего, связано с присутствием в гидроксида алюминия примесей. Это предположение иллюстрируется стехиометрией реакций



Растворимость гидроксида алюминия в морской воде с соленостью 35‰.

1 – фаза, осажденная из морской воды с добавкой  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  при комнатной температуре; 2 – фаза, осажденная из раствора  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  при комнатной температуре; 3 – фаза, осажденная из кипящего раствора  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .

растворения гидроксида алюминия, содержащего примесь одновалентных катиона  $K^+$  и аниона  $A^-$ :



Согласно (4)–(6), величины производных  $d\lg[\text{Al}(\text{OH})_2^+]/d\text{pH}$ ,  $d\lg[\text{Al}(\text{OH})_3^0]/d\text{pH}$  и  $d\lg[\text{Al}(\text{OH})_4^-]/d\text{pH}$  зависят от параметров  $x$  и  $y$ , т.е. от количества примесей катионных и анионных компонентов. Для фаз гидроксида алюминия, прошедших длительную стадию старения (осажденных из морской воды и кипящего раствора  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ), близость угла наклона экспериментальной зависимости  $\lg[\Sigma\text{Al}]$  от  $\text{pH}$  к теоретическим величинам производных  $d\lg[\Sigma\text{Al}]/d\text{pH}$  во всем изученном диапазоне  $\text{pH}$  указывает на незначительное содержание примесей. Поэтому только данные о растворимости этих фаз могут быть использованы для выяснения форм нахождения алюминия в морской воде.

## ВЫВОДЫ

1. В морской воде растворимость гидроксида алюминия, осажденного: а) из кипящего раствора сульфата алюминия и б) непосредственно из морской воды при комнатной температуре и прошедшего стадию старения, имеет минимум в интервале  $\text{pH} = 8.05\text{--}8.10$ . Растворимость гидроксида алюминия, осажденного из раствора сульфата алюминия при комнатной температуре и предварительно не прошедшего стадию старения, примерно в два раза выше и достигает минимальных значений при  $\text{pH} \approx 7.9$ .

2. При  $\text{pH} < 8.05$  основной формой нахождения растворенного алюминия в морской воде является гидроксокомплекс  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ; при  $\text{pH} > 8.10$  преобладает анион  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ . Электронейтральные гидроксокомплексы  $\text{Al}(\text{OH})_3^0$  могут доминировать лишь в узком диапазоне  $\text{pH} = 8.05\text{--}8.10$  и в целом имеют, по-видимому, второстепенное значение.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 07-05-00804).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ерофеева Е.А., Савенко В.С., Фазлуллин С.М. О растворимости гидроокиси алюминия в морской воде // *Океанология*. 1989. Т. 29. № 3. С. 421–422.
2. Попов Н.И., Федоров К.Н., Орлов В.М. *Морская вода*. М.: Наука, 1979. 327 с.
3. Савенко А.В. Поведение алюминия в процессе смешения подводных гидротермальных растворов с мор-

- ской водой: данные экспериментального моделирования // Океанология. 1996. Т. 36. № 5. С. 735–740.
4. Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод. М.: Химия, 1971. 375 с.
5. Turner D.R., Whitfield M., Dickson A.G. The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25°C and 1 atm pressure // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1981. V. 45. № 6. P. 855–881.

## Solubility of Aluminum Hydroxide and Speciation of Dissolved Aluminum in Seawater

A. V. Savenko, V. S. Savenko

The solubility of three samples of aluminum hydroxide synthesized in different conditions in seawater with 35‰ salinity at pH = 7.4–8.2 and 25°C was experimentally studied. Solubility of two phases with the last ageing stage, precipitated from a boiling aluminum sulfate solution and directly deposited from seawater at room temperature, differ slightly and show a minimum in an interval of pH = 8.05–8.10. Solubility of the aluminum hydroxide precipitated from aluminum sulfate solution at room temperature (without ageing) was approximately twice above and reached the minimal values at pH ≈ 7.9. The analysis of dependence between the dissolved aluminum concentration and pH value allows considering that basic speciation of aluminum in seawater at pH < 8.05 is the hydroxo complex  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ , whereas at pH > 8.10 the anion  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  prevails.

Electroneutral hydroxo complexes  $\text{Al}(\text{OH})_3^0$  can dominate only over a narrow range of pH = 8.05–8.10 and probably have a subordinated role.