

П.В. Жмурков ⁽¹⁾, аспирант
Ю.П. Насекан ⁽¹⁾, профессор, к.т.н.
Е.А. Зайцев ⁽²⁾, аспирант

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ РАЗЛОЖЕНИЯ АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ

⁽¹⁾ Запорожская государственная инженерная академия,

⁽²⁾ ООО «Николаевский глиноземный завод»

Розглянуто існуючі погляди на механізм розкладання алюмінатних розчинів під час декомпозиції. Висловлено припущення про суттєвий вплив реакції взаємодії аніонів $Al(OH)_6^{3-}$ з гідроксидом алюмінію на процеси вилугування та декомпозиції. Запропоновано реакцію розкладання алюмінатних розчинів без виділення лугу.

Рассмотрены существующие взгляды на механизм разложения алюминатных растворов во время декомпозиции. Высказано предположение о существенном влиянии реакции взаимодействия анионов $Al(OH)_6^{3-}$ с гидроксидом алюминия на процессы выщелачивания и декомпозиции. Предложена реакция разложения алюминатных растворов без выделения щелочи.

Введение. Важнейшим переделом производства глинозема по способу Байера, во многом определяющим качество продукции, является декомпозиция. В результате разложения алюминатных растворов при введении кристаллов затравочного гидроксида алюминия происходят сложные процессы кристаллизации гидроксида алюминия: из щелочно-алюминатных растворов, пересыщенных оксидом алюминия, выделяются зародыши кристаллов; происходит их агломерация и линейный рост, последующее химическое и механическое разрушение частиц, то есть формирование структуры гидроксида алюминия. Все эти процессы определяются свойствами алюминатных растворов, условиями проведения декомпозиции и характеристиками затравочных кристаллов гидроксида алюминия.

Состояние вопроса. До настоящего времени нет единой точки зрения на строение алюминатных растворов и механизм процессов их разложения. Это связано со сложностью строения растворов, экспериментальными трудностями при изучении их реальной структуры, что зачастую приводит к противоречивости получаемых результатов. Окончательного решения требует вопрос о составе и структуре алюминат-ионов в растворах различных концентраций и каустических модулей, то есть растворах, разбавленных, ненасыщенных и пересыщенных оксидом алюминия, а также механизм их формирования и разрушения.

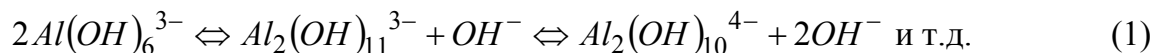
Постановка задачи. Целью работы является анализ данных литературных источников по вопросу о составе и структуре алюминат-ионов в алюминатных растворах различных концентраций и каустических модулей.

Основная часть. Подробные аналитические обзоры экспериментальных материалов о структуре алюминатных растворов приведены в работах [1-4]. Отсутствие комплексного подхода к изучению структуры алюминатных растворов в значительной мере затрудняет понимание строения алюминат-ионов. Считается практически доказанным, что в алюминатных растворах, по крайней мере в ненасыщенных и с высокими значениями pH, доминируют однозарядные алюминат-ионы. Впервые предположение о том, что взаимодействие гидроксида алюминия со щелочью происходит по реакции

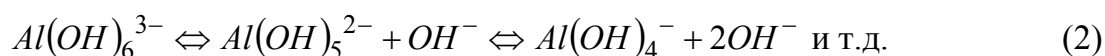
$Al(OH)_3 + OH^- \Rightarrow Al(OH)_4^-$ высказано в работе [5]. По мнению автора, алюминий в алюминат-анионе имеет координационное число 4. Другие исследования [6] также подтвердили, что даже при увеличении отношения $Al_2O_3 : Na_2O$ в растворе сохраняется координационное число $Al = 4$.

В работе [7] на основании рассмотрения процесса растворения гиббсита в щелочных растворах, кристаллы которого состоят из октаэдрических группировок гидроксильных анионов с катионами Al^{3+} в центре, отмечается, что алюминий в растворе сохраняет координационное число, равное 6, а алюминат-анион имеет состав $Al(OH)_6^{3-}$.

При понижении активности ионов OH^- в растворе может происходить полимеризация с выделением данных ионов по схеме:

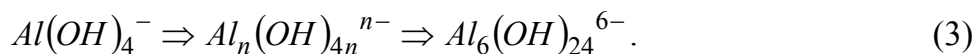


или разложение по схеме:

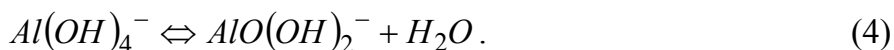


На существование комплексного алюминат-аниона $Al(OH)_6^{3-}$ указано также в работах [8-10].

Большое влияние на развитие взглядов о строении щелочно-алюминатных растворов оказали исследования и представления авторов работ [2,11]. По их мнению, в разбавленных высокомолекулярных алюминатных растворах присутствуют ионы Na^+ , OH^- , $Al(OH)_4^-$. В низкомолекулярных растворах с концентрацией Na_2O менее 180 г/дм³ алюминатные растворы способны образовывать полимерные группировки по схеме:



Структура полимера $Al_6(OH)_{24}^{6-}$ является элементом кристаллической структуры гиббсита. На основании результатов расчетов равновесия реакции взаимодействия гидроксида алюминия с $NaOH$, а также определения зависимости логарифма электропроводности и вязкости, оптической плотности алюминатных растворов от концентрации Na_2O было высказано предположение, что строение разбавленных и концентрированных алюминатных растворов неодинаково. Изменение строения происходит в интервале концентраций 150...180 г/дм³ Na_2O . С.И. Кузнецов [2] предположил и обосновал возможность существования в растворе частично дегидратированных ионов состава $AlO(OH)_2^-$ по схеме:

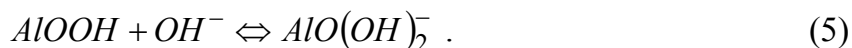


Асимметричные ионы $AlO(OH)_2^-$ полимеризуются за счет водородных связей. Состав иона $AlO(OH)_2^-$ отвечает формуле моногидроалюмината натрия (калия) $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2H_2O \Leftrightarrow 2NaAlO(OH)_2$, который выделяется при самопроизвольном разложении высококонцентрированных алюминатных растворов.

Дополнительным подтверждением возможности существования полимерных ионов послужило определение энергий активизации вязкого течения и электро-проводности разбавленных и концентрированных алюминатных растворов. Для разбавленных растворов они были примерно равны между собой и не превышали 4 кДж/моль. Это указывает на небольшие размеры и высокую подвижность ионов. В растворах с

концентрацией Na_2O более 150 г/дм^3 энергия активации вязкого течения увеличивается значительно быстрее, чем энергия активации электропроводности.

Такие различия могут быть связаны с возникновением в растворе крупных алюминат-ионов, так как вязкость в большей мере зависит от размера и подвижности иона, чем электропроводность. С нагревом степень полимеризации ионов уменьшается, а дегидратация сдвигается в сторону более низких концентраций. Предполагается, что при температурах выше 95°C ионы $Al(OH)_4^-$ полностью дегидратированы, а полимерные ионы отсутствуют. В этих условиях равновесие в системе $Na_2O - Al_2O_3 - H_2O$ определяется реакцией:



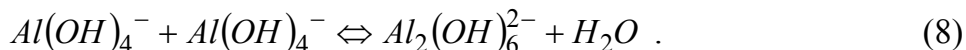
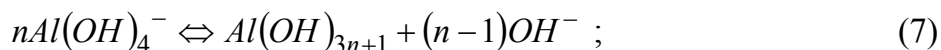
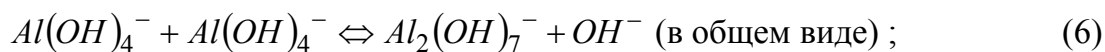
Процесс дальнейшей дегидратации иона $AlO(OH)_2^-$ с образованием иона AlO_2^- и H_2O авторы работы [9] считают маловероятным. При исследовании зависимости теплоемкости растворов от температуры и концентрации щелочи они пришли к выводу о присутствии в концентрированных алюминатных растворах анионов вида $AlO(OH)_2^-$. Вероятность существования мономерных и димерных полимеров $[Al_2O(OH)_6]^{2-}$ подтверждена в работе [10].

Несмотря на то, что указанные явления могут иметь другое толкование, например с позиций образования мономерных ионных ассоциатов между алюминатными анионами и катионами натрия [11] или образования алюминатных анионов или полимеров других составов, результаты работ [2,12] остаются актуальными и в настоящее время. Следует отметить, что результаты многих исследований не подтверждают присутствие в концентрированных алюминатных растворах заметного количества сложных по составу полимерных алюминат-ионов.

В работах [10,11] на основании электростатической теории растворов выполнены расчеты границ преимущественного существования большинства из известных составов алюминат-ионов, вычислены значения ионных сил таких растворов, а также на основе имеющихся термохимических данных определены термодинамические характеристики для ионов состава: AlO_2^- , $Al(OH)_4^-$, $AlO(OH)_2^-$, $Al(OH)_5^{2-}$; $Al(OH)_6^{3-}$, $Al_2(OH)_7^-$, $Al_2O(OH)_6^{2-}$, $Al_3(OH)_{10}^-$, $Al_6(OH)_{24}^{6-}$, $[Al(OH)_4 \cdot 2H_2O]^-$.

Расчеты показали, что при высокой концентрации щелочи в низкомодульных алюминатных растворах преобладают полимерные и частично дегидратированные ионы. Термодинамический анализ, выполненный на основе термохимических и тензометрических исследований привел авторов к выводу, что в разбавленных по алюминию щелочных растворах термодинамически вероятно существование ионов $Al(OH)_4^-$, а при увеличении содержания алюминия – их полимеризация и дегидратация в виде единого процесса.

Большой объем экспериментального материала был получен при исследовании структуры алюминатных растворов спектроскопическими методами. Экспериментально подтверждено наличие в растворах нескольких форм алюминат-ионов. Анализ результатов данных исследований [13] свидетельствует, что в области разбавленных (до $100 \text{ г/дм}^3 Na_2O$) и преимущественно высокомодульных алюминатных растворов доминирует мономер $Al(OH)_4^-$. С ростом концентрации Na_2O до $150...180 \text{ г/дм}^3$ происходит процесс полимеризации алюминат-ионов, которой сопровождается выделением OH^- или воды:



Процессы полимеризации интенсифицируются в растворах, характеризующихся низкими щелочными модулями и средними концентрациями 100...180 г/дм³ за счет увеличения доли ионов алюминия. Природа полимеризации в алюминатных растворах связана, вероятно, с недостаточной скомпенсированностью заряда ядра алюминия. Изменение вязкости и электропроводности растворов в этих интервалах также объясняется укрупнением алюминатных ионов в результате их агрегации.

Наиболее высока вероятность образования полимеров в растворах, пересыщенных и насыщенных (равновесных) оксидом алюминия. Увеличение числа полимерных алюминат-ионов приводит к объединению их в ассоциаты вида $m[Al_n(OH)_{3n+1}]$, которые способны выделяться из раствора в виде кристаллов $Al(OH)_3$. Повышение температуры до 90 °С сдвигает этот процесс в зону более высоких концентраций (150...180 г/дм³), а дальнейший рост температуры приводит к разрушению ассоциатов.

Вместе с тем существующие теории строения алюминатных растворов не объясняют некоторые особенности их поведения. Например, почему разложение растворов при декомпозиции протекает не до конца, а каустический модуль маточных растворов редко превышает 3,5; почему для разложения алюминатных растворов концентрация их должна быть не ниже 160 г/дм³ по Na_2O при каустическом модуле ниже 2,0 и некоторые другие.

Не подвергая критике существующие взгляды на структуру алюминатных растворов, предлагается следующий механизм взаимодействия в них при выщелачивании и разложении. В основе предлагаемого механизма лежит предположение, что ионный состав растворов представлен, в основном, ионами $Al(OH)_4^-$, $Al(OH)_6^{3-}$ и OH^- , которые преимущественно существуют и устойчивы в определенных температурных и концентрационных условиях.

Одним из оснований для этого служит диаграмма состояния системы « $Na_2O - Al_2O_3 - H_2O$ », в правой части которой расположены поля кристаллизации моновалентного ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) и трехвалентного ($3Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$) гидроалюминатов с молярными отношениями $Na_2O : Al_2O_3$, равными, соответственно, 1 и 3. Других двойных соединений щелочи и гидроксида алюминия обнаружено не было.

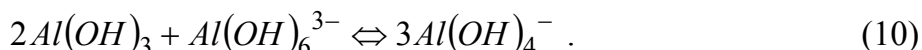
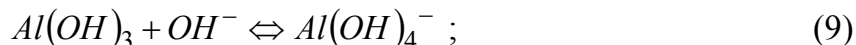
Мононатриевый гидроалюминат кристаллизуется в зоне низкомодульных растворов и в растворенном виде обуславливает существование однозарядных анионов $Al(OH)_4^-$, наличие которых в алюминатных растворах является общепризнанным фактом.

Кристаллизация трехвалентного гидроалюмината осуществляется в зоне высокомодульных растворов и в растворенном виде обуславливает существование анионов состава $Al(OH)_6^{3-}$, что согласуется со взглядами Пазухина, Манвеляна и др. [8,9].

Таким образом, в низкомодульных областях алюминатные растворы преимущественно должны состоять из однозарядных алюминат-ионов $Al(OH)_4^-$ и свободной щелочи OH^- . С повышением каустического модуля растворов доля $Al(OH)_4^-$ уменьшается, а доля $Al(OH)_6^{3-}$ увеличивается. В работе [14] были определены термодинамические характеристики десяти известных модификаций алюминий-содержащих анионов, приведена сравнительная термодинамическая оценка активностей алюминатных анионов состава AlO_2^- , $Al(OH)_4^-$, $AlO(OH)_2^-$, $[Al(OH)_4 \cdot 2H_2O]^-$, $Al(OH)_5^{2-}$; $Al(OH)_6^{3-}$, $Al_2(OH)_7^-$,

$Al_2O(OH)_6^{2-}$, $Al_3(OH)_{10}^-$, $Al_6(OH)_{24}^{6-}$. Установлено, что в условиях, определяющих процессы декомпозиции и повышения каустического модуля алюминатного раствора и выщелачивания гиббсита, наибольшей активностью обладают анионы $Al(OH)_6^{3-}$, $Al_6(OH)_{24}^{6-}$, $Al(OH)_5^{2-}$ и $Al_2O(OH)_6^{2-}$.

Таким образом, кроме обратимой реакции перевода в раствор гидроксида алюминия при взаимодействии с щелочным компонентом (свободной щелочью), должна также протекать реакция взаимодействия трехвалентного алюминат-аниона с гидроксидом алюминия:



Реакция (10) из-за своей обратимости обеспечивает разложение низкомодульного алюминатного раствора с выделением гидроксида алюминия в условиях декомпозиции, то есть в условиях пониженных температур и концентраций раствора. Разложение должно происходить при участии неустойчивых в условиях разложения однозарядных $Al(OH)_4^-$, их адсорбции на поверхности частиц затравочного гидроксида алюминия с выделением двух молей гидроксида алюминия, которые встраиваются в кристаллическую решетку затравки, и диффузии в объем раствора образовавшихся анионов $Al(OH)_6^{3-}$. Более подробно механизм выщелачивания и разложения алюминатных растворов будет рассмотрен в последующих наших работах.

Выводы.

1. Рассмотрены существующие взгляды на механизм разложения алюминатных растворов.

2. Высказано предположение о существенном влиянии на процессы выщелачивания и декомпозиции обратной реакции $3Al(OH)_4^- \Rightarrow Al(OH)_6^{3-} + 2Al(OH)_3$, которая не сопровождается выделением в раствор каустической щелочи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Абрамов В. Я.* Физико-химические основы комплексной переработки алюминиевого сырья (щелочные способы) [учебное пособие для вузов] / В. Я. Абрамов, И. В. Николаев, Г. Д. Стельмакова. – М.: Металлургия, 1985. – 288 с.
2. *Кузнецов С. И.* Физическая химия производства глинозема по способу Байера / С. И. Кузнецов, В. А. Деревянкин. – М.: Металлургиздат, 1964. – 352 с.
3. *Еремин Н. И.* Некоторые вопросы структуры и поведения алюминатных растворов / Н. И. Еремин, Ю. А. Волохов, В. Е. Миронов // Успехи химии. – 1974. – Т. 18. – № 2. – С. 221-252.
4. Изучение состояния ионов алюминия и цинка в щелочных растворах / В. М. Сизяков, Л. А. Мюнц, В. О. Захаржевская [и др.] // Журнал прикладной химии. – 1992. – Т. 65. – № 1.
5. *Heyrovsky J.* The Acidity and Constitution of Aluminic Acid / J. Heyrovsky // J. Chem. Soc. – 1920. – P. 1013-1025.
6. *Jahr K.F.* Über die Konstitution der Natrium – aluminatlosungen / K. F. Jahr, H. Plactschke // Naturwissenschaften. – 1951. – V. 38. – P. 302.
7. *Пономарев В. Д.* К теории алюминатных растворов / В. Д. Пономарев // Сборник трудов по вопросу природы алюминатных растворов. – Ленинград: Изд-во НТОЦМ, 1959. – С. 27-38.
8. *Манвелян К. Г.* Изучение электропроводности растворов алюминатного натрия / К. Г. Манвелян, Т. В. Крмоян, Л. Г. Шагинян // Известия АН Армянской ССР. Серия хим. наук. – 1957. – Т. 10. – № 5. – С. 305-315.

9. *Пазухин В. А.* О природе алюминатных растворов / В. А. Пазухин // Сб-ник науч. трудов Московского института цветных металлов и золота. – 1952. – № 22. – С. 159-163.
10. О связи роста и структур гидрооксокомплексов Al (III) с устойчивостью алюминатных растворов / [Ю. А. Волохов, Н. Г. Довбыш, Н. И. Еремин, В. Е. Миронов] // Физико-химические процессы в глиноземном производстве. – Свердловск: НТОЦМ, 1977. – С. 25-26.
11. *Тюрин Ю. Н.* К вопросу о природе алюминатных растворов и механизме их разложения / Ю. Н. Тюрин, В. Д. Бабич // Химия и технология глинозема. – Новосибирск: Наука, 1971. – С. 339-347.
12. *Кузнецов С. И.* О строении алюминатных растворов / С. И. Кузнецов // Сборник трудов по вопросу природы алюминатных растворов. – Ленинград: Изд-во НТОЦМ, 1959. – С. 4-26.
13. *Пучков Л. В.* Термохимия алюминатных растворов. Совершенствование представления о строении щелочно-алюминатных растворов и технология выделения из них алюминиевых и натриевых соединений / Л. В. Пучков, О. Х. Чихальян. – Свердловск: Изд-во НТОЦМ, 1986. – С. 30.
14. *Райзман В. Л.* Определение термодинамических характеристик алюминат-ионов / В. Л. Райзман // Цветные металлы. – 1985. – № 5. – С. 60-62.

Стаття надійшла до редакції 24.06.2011 р.
Рецензент, проф. В.П. Грицай