



УДК 669.712.1

Современное физико-химическое описание равновесий в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ и ее аналогах

В.М.СИЗЯКОВ, Т.Е.ЛИТВИНОВА, В.Н.БРИЧКИН , А.Т.ФЕДОРОВ
Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия

Равновесные и неравновесные состояния систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ имеют определяющее значение для установления ключевых технологических показателей глиноземного производства и их оптимизации. Обоснована необходимость систематизации и статистической обработки данных о равновесии в указанных системах для создания достоверной базы их физико-химического состояния, анализа и математического моделирования фазовых равновесий вследствие заметного расхождения экспериментальных результатов и термодинамических расчетов по материалам отдельных исследователей. Выявлена тенденция к уменьшению степени гидратации твердых алюминатов натрия с ростом температуры и переходом систем из области устойчивого состояния гиббсита к равновесию с бемитом. Приведены аппроксимирующие функции, позволяющие с высокими показателями достоверности описать изотермы равновесия в технологически значимой области концентраций систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$. Упрощение аппроксимирующей функции возможно путем деления изотерм равновесия на два участка с интервалами содержания щелочного реагента 0-0,25 и 0,25-0,4 моль/100 г раствора. Выявлены закономерности в ходе изотерм растворимости для систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$, которые имеют удовлетворительное объяснение с позиций изменения ионного состава алюминатных растворов в зависимости от их концентрации и температуры, а также вследствие различий, связанных с гидратацией катиона щелочного металла, что имеет принципиальное значение для термодинамического моделирования рассмотренных равновесий.

Ключевые слова: системы глиноземного производства; алюминатные растворы; гиббсит; бемит; ионный состав; изотермы равновесия; анализ; математическое моделирование

Благодарность. Работа проведена при финансовой поддержке Российского научного фонда по Соглашению № 18-19-00577 от 26.04.2018 о предоставлении гранта на проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований.

Как цитировать эту статью: Сизяков В.М. Современное физико-химическое описание равновесий в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ и ее аналогах / В.М.Сизяков, Т.Е.Литвинова, В.Н.Бричкин, А.Т.Федоров // Записки Горного института. 2019. Т. 237. С. 298-306. DOI: 10.31897/PMI.2019.3.298

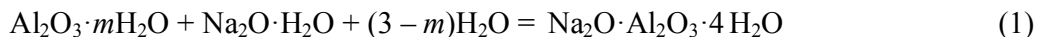
Введение. Современная термодинамика производства глинозема щелочными способами прошла длительный исторический путь развития от эмпирических представлений о состоянии щелочных алюминийсодержащих растворов, заложенных в патентах К.И. Байера, до современной термодинамики многокомпонентных систем, позволяющей вести множественную оптимизацию технологических процессов. При этом были выработаны два независимых подхода для представления характеристик растворов и показателей процессов, протекающих в базовой системе глиноземного производства $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$. Западная школа специалистов традиционно использует такие ведущие характеристики алюминатных растворов, как ТС (total caustic), ТА (total alkaline) и А/ТС, где только А (alumina) полностью соответствует принятому в отечественной практике представлению концентрации алюминия в щелочных растворах в пересчете на Al_2O_3 . Здесь ТС – это объемная концентрация NaOH в пересчете на Na_2CO_3 , ТА – общая концентрация титруемых щелочей, т.е. суммы каустика и соды в пересчете на Na_2CO_3 , а отношение А/ТС является показателем насыщения щелочных растворов относительно термодинамически устойчивой твердой фазы. Отличия приведенных показателей от исторически сложившихся в России не так велики. Им соответствуют принятые в отечественной металлургии и близкие по смыслу величины каустической щелочи (Na_2O_k или N_k), общей щелочи ($\text{Na}_2\text{O}_{об}$ или $N_{об}$) и каустического модуля (α_k), представляющего собой молярное отношение каустической щелочи и Al_2O_3 в растворе. Все перечисленные показатели имеют строгие стехиометрические связи, облегчающие переход от одних величин к другим:

$$N_k = \text{ТС} \cdot 62/106; \quad N_{об} = \text{ТА} \cdot 62/106; \quad \alpha_k = 102 \cdot \text{ТС}/106 \cdot \text{А},$$

где 62, 106, 102 – соответственно молекулярные массы Na_2O , Na_2CO_3 и Al_2O_3 .



Простота и достаточность аналитического контроля растворов по указанным компонентам, в том числе для оценки равновесного состава, удобство использования относительных характеристик и их независимость от разбавления определили использование данного набора показателей в исследовательской и заводской практике глиноземного производства. Так, например, равновесие основной реакции способа Байера, записанной в пересчете вещественного состава компонентов на соответствующие оксиды,



в первом приближении определяется равновесным каустическим модулем по уравнению

$$Q = 1/((\alpha_k)^p - 1), \quad (2)$$

где Q – концентрационная константа равновесия реакции (1); $(\alpha_k)^p$ – соответствующий равновесный каустический модуль алюминатного раствора.

Из уравнения (2) следует, что увеличение выхода конечных продуктов, определяемое смещением равновесия реакции (1) влево или вправо, связано с возможностью достижения наиболее низких значений каустического модуля при выщелачивании и возможно высоких значений при декомпозиции. В реальных производственных условиях эти величины находятся в достаточно узком диапазоне (от 1,3 до 3,8), а зачастую и еще более ограниченном, в результате чего нельзя достичь высоких показателей по выходу продуктов и степени использования реагентов. В то же время возможно обратимое ведение процесса как безусловного достоинства способа Байера [3, 11, 12]. Степень разложения алюминатных растворов, характеризующая извлечение Al_2O_3 в твердую фазу при декомпозиции, рассчитывается по уравнению

$$\eta = 1 - (\alpha_k)^h / (\alpha_k)^k, \quad (3)$$

где η – степень разложения раствора; α_k^h , α_k^k – соответственно начальный и конечный каустический модуль раствора.

Отсутствие понятия каустического модуля в западной традиции приводит к тому, что расчет степени разложения (декомпозиции) растворов обычно ведется по уравнению

$$\eta = (A_n - A_k)/A_n, \quad (4)$$

где A_n , A_k – соответственно начальная и конечная концентрация Al_2O_3 в растворе. Неточность этого выражения связана с тем, что оно не учитывает изменение состава раствора при декомпозиции в результате связывания трех молей воды в гидроксид алюминия и поэтому дает несколько заниженные результаты по сравнению с расчетами по уравнению (3).

Степень полезного использования каустической щелочи при выщелачивании алюминиевого сырья по уравнению (1) оценивается величиной $1/\alpha_k$, что является основой для расчета эффективности оборота щелочи по уравнению [11]

$$\Xi = 1,645(N_k)_o(1/(\alpha_k)_a - 1/(\alpha_k)_o), \quad (5)$$

где $(N_k)_o$ – концентрация Na_2O_k в обратном растворе; $(\alpha_k)_a$ и $(\alpha_k)_o$ – соответственно каустический модуль алюминатного раствора после выщелачивания и обратного раствора, поступающего на выщелачивание; 1,645 – отношение молярных масс Al_2O_3 и Na_2O , т.е. 102/62.

Приведенные примеры позволяют сделать однозначный вывод о фундаментальном значении равновесия в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ для обоснования оптимальных технологических режимов всех основных гидрометаллургических операций, образующих цикл Байера, а также режимов щелочной переработки высококремнистых бокситов и алюминийсодержащего сырья иной минералогической природы [3, 11, 12]. Это определило постоянство интереса к исследованию данной системы и ее ближайших аналогов, возникновение которых связано с усложнением катионного и анионного состава в результате особенностей используемых технологических процессов и сырья. В наиболее общем виде это усложнение соответствует системе $\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}-\text{An}^{n-}$, где существенное значение отводится следующим анионам: $(\text{SO}_4)^{2-}$; Cl^- ; $(\text{CO}_3)^{2-}$; $(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$; SiO_3^{2-} , включая анионные группировки и комплексы на их основе.



Постановка задачи исследования. Развитие систем автоматизированного управления в сфере производства глинозема и алюминия, основанного на построении математических моделей технологических процессов, вызывает в настоящее время повышенный интерес к возможности представления разнообразных физико-химических характеристик технологических процессов и систем в цифровом формате. В одной из первых работ в этой области дано математическое описание известных экспериментальных данных о равновесии в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$, что обеспечило решение большого класса технологических задач с приемлемой точностью [12]. В середине 90-х годов XX в. была разработана термодинамическая модель равновесия алюминатных растворов производства глинозема способом Байера, позволяющая учитывать вклад значительного количества технически значимых факторов в растворимость гиббсита [1]. Разработка этих моделей выявила ряд существенных проблем при их создании, таких как достоверность и точность используемых экспериментальных данных, обоснованность выбора и удобство использования аппроксимирующих функций, справедливость физико-химических гипотез, положенных в основу термодинамических моделей, и в конечном итоге их адекватность. Это позволяет выделить в качестве приоритетной задачи сбор, анализ и математическую обработку доступной информации о состоянии системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ и ее ближайшего аналога $\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ с получением базы данных, пригодной для создания интерполяционных и физико-химических моделей равновесий.

Методы исследования. За основу моделирования принято обобщение, анализ и систематизация известных диаграмм состояния $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$. При этом использованы данные о равновесии в трехкомпонентных системах, построенных по методу Шрайнемакера в прямоугольных координатах и по методу Розебума в концентрационном треугольнике. Результаты анализа изотерм растворимости служили в качестве дополнительного источника информации, имеющего экспериментальную основу. Так как в технологической практике обычно применяются массовые доли, то в проведенном исследовании все эмпирические данные преобразованы к виду диаграммы по методу Шрайнемакера с размерностью координат, выраженных в молях оксида алюминия и оксида щелочного металла, содержащихся в 100 г раствора. Это позволяет исключить «кажущуюся» разницу в содержании калиевой и натриевой щелочи из-за различий в величине молярной массы.

Экспериментальные результаты заимствованы непосредственно из первоисточников, либо при их отсутствии получены как результат цифровой обработки диаграмм состояния и (или) изотерм растворимости.

Результаты анализа и обработки данных. Из общего массива данных можно выделить диаграммы состояния, отражающие область растворения (кристаллизации) оксида алюминия в форме $\text{Al}(\text{OH})_3$ или AlOOH (левая часть изотермы) и область растворения (кристаллизации) алюминатов натрия и калия различного состава (правая часть изотермы) [3, 4, 7, 8, 13-17, 21-23, 26].

При анализе диаграмм состояния системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$, полученных для гиббсита при температуре 30 °С, заметны некоторые различия значений максимальной растворимости гидроксида алюминия, составляющей (массовые доли) 26 % по данным [17], 24 % по [7] и 21 % по материалам [23]. Здесь следует отметить, что результаты [17] и [7] получены расчетным путем по методике Шрайнемакера, тогда как результат, опубликованный в работе [23], является экспериментально установленным. В отличие от интерполяционного математического моделирования для создания термодинамических моделей равновесия важно точное понимание формы существования оксида алюминия и ионного состава раствора, так как реакции растворения – осаждения бемита и гиббсита описывают разные химические и математические уравнения:



$$K = \frac{a_{\text{Al}(\text{OH})_4^-}}{a_{\text{OH}^-}} = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-] \gamma_{\text{Al}(\text{OH})_4^-}}{[\text{OH}^-] \gamma_{\text{OH}^-}} = Q_{\text{П}, \gamma}, \quad (6)$$

или для гидроксида оксоалюминия AlOOH :



$$K = \frac{a_{[\text{Al}(\text{OH})_4]^-}}{a_{\text{OH}^-} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4]^-}{[\text{OH}^-][\text{H}_2\text{O}]} \frac{\gamma_{[\text{Al}(\text{OH})_4]^-}}{\gamma_{\text{OH}^-} \cdot \gamma_{\text{H}_2\text{O}}} = Q\Pi_\gamma, \quad (7)$$

где Q – концентрационная константа равновесия; Π_γ – произведение коэффициентов активности.

До недавнего времени оставался открытым вопрос о форме существования оксида алюминия при температуре 95 ± 5 °С. Согласно ранее выполненным исследованиям, форма кристаллизации оксида алюминия при разложении алюминатного раствора связана с природой затравочного материала или с температурным режимом процесса [7, 14, 15]. В то же время результаты, приведенные в работах [7, 14, 15] для 95 и 100 °С, идентичны и совпадают с диаграммой, достоверно полученной для растворения (кристаллизации) гиббсита, [26]. Таким образом, можно считать, что и предыдущими авторами получены данные по растворению – кристаллизации именно этой формы оксида алюминия.

Анализ диаграмм состояния позволяет заключить, что состав и количество алюминатов зависит от температуры. Алюминат натрия состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ – наиболее устойчивое соединение – образуется в диапазоне температур 25-180 °С [3, 8, 18, 22, 25]. До сравнительно недавнего времени считали, что при 30 °С, помимо $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, возможно образование гексагидрата алюмината натрия [8, 17]. Последующие работы показали существование целого спектра гидратов алюмината натрия, содержащих от 6 до 12 молекул воды в своем составе [23, 26]. Однако современные исследования ставят под сомнение существование шестиводного алюмината натрия, в то время как при температуре 30 °С отмечается образование алюмината натрия состава $4\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [23, 26]. При температуре от 95 °С доказано существование алюминатов натрия, отвечающих стехиометрии $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, $4\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $6\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [26]. При температуре 110 °С помимо $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ образуется только $6\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [26]. На диаграммах состояния бемита, полученных при температуре от 130 до 180 °С гидратированных форм алюмината натрия, кроме устойчивого $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, не обнаружено [21, 22]. Таким образом, прослеживается тенденция к уменьшению степени гидратации алюминатов натрия с ростом температуры и переходом систем от области устойчивого состояния гиббсита к равновесию с бемитом.

В отличие от системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$, зависимость растворимости оксида алюминия от температуры для системы $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ менее выражена, а изотермы растворимости, полученные для 30 и 40 °С, практически идентичны. Анализ диаграмм состояния системы $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ позволяет сделать вывод, что единственной формой кристаллизации алюмината калия в интервале температуры от 30 до 95 °С является $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, а при температуре от 150 до 200 °С, по-видимому, образуется четырехводный алюминат калия [4, 13].

Химический состав и степень гидратации алюминатов щелочных металлов в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$:

Температура, °С	Форма алюмината натрия
30-60	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$; $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $4\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
30-95	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
95	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$; $6\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; $4\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
110	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$; $6\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
130-180	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
150-200	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

На рис.1 представлен массив данных по результатам анализа трехкомпонентных диаграмм состояния [7, 8, 14, 17, 26], отвечающих равновесию (6) при участии $\text{Al}(\text{OH})_3$, который был дополнен результатами исследования изотерм растворимости гиббсита для растворов с содержанием щелочи не более 0,25 моль в 100 г раствора [5, 15, 24].

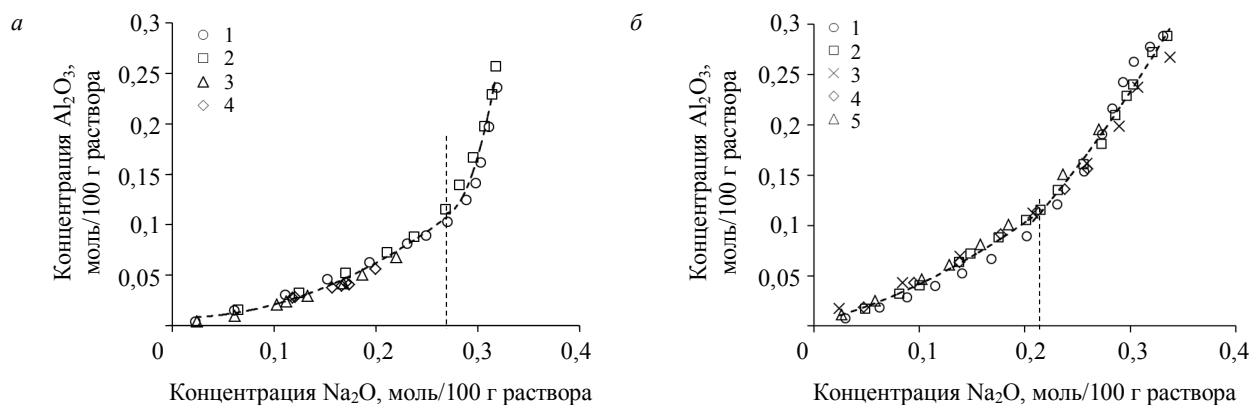


Рис.1. Зависимость растворимости гиббсита от концентрации щелочи и температуры в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$:
а – $T = 60^\circ\text{C}$; 1 – [7, 8], 2 – [17], 3 – [24], 4 – [5]; б – $T = 95^\circ\text{C}$; 1 – [7, 8], 2 – [14], 3 – [26], 4 – [15], 5 – [24]
Пунктир – линия аппроксимации; вертикальная пунктирная линия – интервалы аппроксимации:

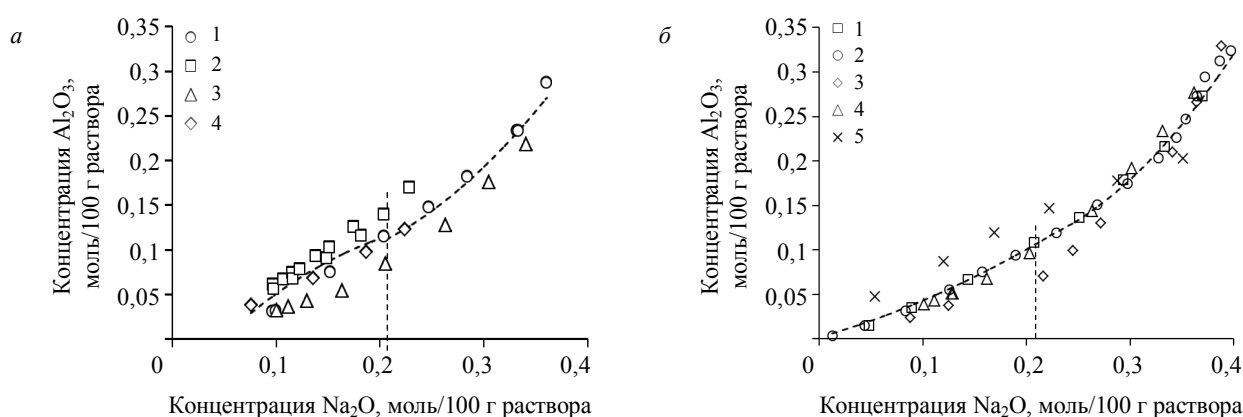


Рис.2. Зависимость растворимости бемита от концентрации щелочи и температуры в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$:
а – $T = 130^\circ\text{C}$; 1 – [21], 2 – [3], 3 – [24], 4 – [18]; б – $T = 150^\circ\text{C}$; 1 – [3], 2 – [7, 8], 3 – [22], 4 – [24], 5 – [6]
Условные обозначения см. на рис.1.

На рис.2 приведен массив данных для описания равновесия бемита с алюминатным щелочным раствором в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$. Аппроксимирующие функции для описания соответствующих изотерм приведены в табл.1. В целом, как показано на примере зависимости растворимости бемита при температуре 150°C , экспериментальные данные об этом равновесии [6, 18, 24] удовлетворительно дополняют зависимости, полученные на основе диаграмм состояния [3, 7, 8, 21, 22]. Для температуры 130°C результаты более поздних исследований [3, 18, 21, 22], отличаются от данных [6, 24] и показывают более высокую растворимость оксида алюминия в щелочи.

Таблица 1

Аппроксимирующие функции для описания состава алюминатных растворов, находящихся в равновесии с $\text{Al}(\text{OH})_3$ или AlOON в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ (достоверность аппроксимации не менее 95 %)

$T, ^\circ\text{C}$	Содержание оксида натрия, моль/100 г раствора		
	От 0 до 0,25	От 0,25 до 0,34	От 0,25 до 0,4
30	$n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1,28n_{\text{Na}_2\text{O}}^2 - 0,16n_{\text{Na}_2\text{O}} + 0,01$	$n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 105n_{\text{Na}_2\text{O}}^2 - 66,34n_{\text{Na}_2\text{O}} + 10,58$	
60	$n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1,39n_{\text{Na}_2\text{O}}^2 - 0,01n_{\text{Na}_2\text{O}} + 0,01$	$n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 53,72n_{\text{Na}_2\text{O}}^2 - 28,80n_{\text{Na}_2\text{O}} + 3,97$	
95	$n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1,14n_{\text{Na}_2\text{O}}^2 + 0,27n_{\text{Na}_2\text{O}}$	$n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2,15n_{\text{Na}_2\text{O}}^2 + 0,30n_{\text{Na}_2\text{O}} - 0,05$	
110	$n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0,20n_{\text{Na}_2\text{O}}^2 + 0,45n_{\text{Na}_2\text{O}}$		$n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 3,27n_{\text{Na}_2\text{O}}^2 - 0,83n_{\text{Na}_2\text{O}} + 0,13$
130	$n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = -2,14n_{\text{Na}_2\text{O}}^2 + 1,26n_{\text{Na}_2\text{O}} + 0,05$		$n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2,67n_{\text{Na}_2\text{O}}^2 - 0,48n_{\text{Na}_2\text{O}} + 0,10$
150	$n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0,82n_{\text{Na}_2\text{O}}^2 + 0,33n_{\text{Na}_2\text{O}}$		$n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 3,42n_{\text{Na}_2\text{O}}^2 - 0,97n_{\text{Na}_2\text{O}} + 0,16$
200	$n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0,75n_{\text{Na}_2\text{O}}^2 + 0,44n_{\text{Na}_2\text{O}}$		$n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2,92n_{\text{Na}_2\text{O}}^2 - 0,49n_{\text{Na}_2\text{O}} + 0,10$

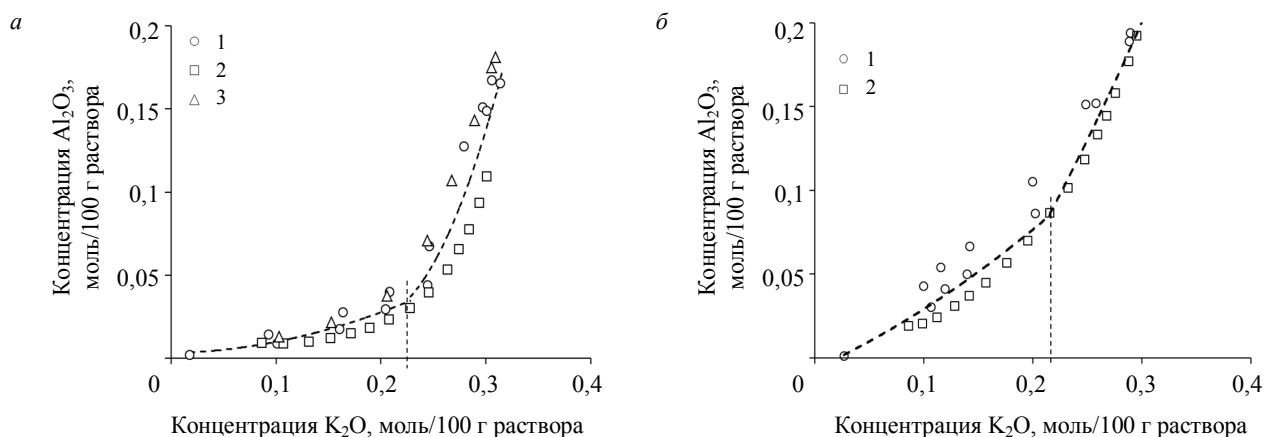


Рис.3. Зависимость растворимости гиббсита и бемита от концентрации щелочи и температуры в системе $K_2O-Al_2O_3-H_2O$:
а – $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$; 1 – [4, 13], 2 – [17], 3 – [16]; б – $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$; 1 – [4, 13], 2 – [17]
Условные обозначения см. на рис. 1.

На зависимостях растворимости оксида алюминия от концентрации щелочи, вне зависимости от формы его существования, можно выделить два участка, заметно отличающихся ходом изотерм, каждый из которых аппроксимируется полиномом второй степени (табл.1).

Для растворения гиббсита этим участкам отвечает диапазон содержания щелочи в 100 г раствора 0-0,25 и 0,25-0,34 моль. Для растворения бемита при температуре 110-200 °С изменение хода зависимости растворимости оксида алюминия от содержания щелочи происходит при количестве вещества гидроксида натрия 0,25 моль/100 г раствора, для второго участка наблюдается сдвиг в область более высокого содержания щелочи – до 0,4 моль/100 г раствора.

Обработка изотерм растворимости гиббсита и бемита в гидроксиде калия приведена на рис.3 [4, 13, 16, 17].

При этом заметно существенное расхождение данных, полученных разными авторами для температуры 30 °С [13, 16, 17]. Как и в системе $Na_2O-Al_2O_3-H_2O$, для системы $K_2O-Al_2O_3-H_2O$ можно выделить два участка, отличающихся ходом изотерм растворимости, что свидетельствует об изменении формы существования алюминия в растворе. Анализ и математическая обработка изотерм растворимости в системе $K_2O-Al_2O_3-H_2O$ для температур 95, 150 и 200 °С проведена на основании данных единственного источника [4], а соответствующие аппроксимирующие функции показаны в табл.2.

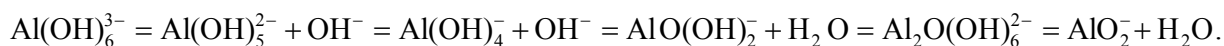
Таблица 2

Аппроксимирующие функции для описания состава алюминатных растворов, находящихся в равновесии с $Al(OH)_3$ или $AlO(OH)$ в системе $K_2O-Al_2O_3-H_2O$

$T, \text{ }^\circ\text{C}$	Содержание оксида калия, моль/100 г раствора	
	От 0 до 0,23	От 0,23 до 0,3
30	$n_{Al_2O_3} = 0,54n_{Na_2O}^2 + 0,01n_{Na_2O}$	$n_{Al_2O_3} = 9,74n_{Na_2O}^2 - 3,75n_{Na_2O} + 0,39$
60	$n_{Al_2O_3} = 0,59n_{Na_2O}^2 + 0,30n_{Na_2O} + 0,01$	$n_{Al_2O_3} = 1,45n_{Na_2O}^2 + 0,61n_{Na_2O} - 0,11$
95	$n_{Al_2O_3} = 1,31n_{Na_2O}^2 + 0,41n_{Na_2O}$	$n_{Al_2O_3} = 3,53n_{Na_2O}^2 - 0,60n_{Na_2O} + 0,12$
	От 0 до 0,27	От 0,27 до 0,43
150	$n_{Al_2O_3} = 0,27n_{Na_2O}^2 + 0,50n_{Na_2O}$	$n_{Al_2O_3} = -1,70n_{Na_2O}^2 + 2,21n_{Na_2O} - 0,31$
200	$n_{Al_2O_3} = -0,09n_{Na_2O}^2 + 0,67n_{Na_2O} + 0,01$	$n_{Al_2O_3} = -1,88n_{Na_2O}^2 + 2,42n_{Na_2O} - 0,33$

Сравнение аппроксимирующих функций в табл.1 и 2 позволяет выявить достаточно очевидные закономерности, связанные с возможностью описания изотерм растворимости в области низких концентраций для всего температурного интервала, а также в области высоких концентраций и температур выше 95 °С. В этом смысле выделяется низкотемпературный диапазон высококонцентрированных алюминатно-щелочных растворов в системе $Na_2O-Al_2O_3-H_2O$, отли-

чающийся высокой степенью нелинейности, как результат существенных изменений в ионной структуре алюминатных растворов. При этом характер изменения растворимости Al_2O_3 в области низких концентраций щелочи независимо от равновесной формы оксида алюминия (гиббсита или бемита) и природы щелочного компонента указывает на однотипность ионного состава раствора соответствующего равновесиям согласно уравнениям (6) и (7). При увеличении концентрации щелочи и концентрации алюминия в растворе происходит последовательная дегидратация гидроксокомплексов алюминия с образованием метаалюминат-иона AlO_2^- в растворах, содержащих не менее 0,3 моль оксида натрия и не менее 0,1 моль оксида алюминия в 100 г раствора по схеме [9, 10, 20]:



Сравнительный анализ изотерм растворимости оксида алюминия в гидроксиде натрия и гидроксиде калия выполнен путем графического построения (рис.4) с использованием аппроксимирующих функций, приведенных в табл.1 и 2, для одинакового диапазона концентрации щелочи в растворе.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что с ростом температуры (до 60-95 °С) усиливается растворимость алюминия в КОН по сравнению с раствором NaOH. При этом с повышением концентрации стабильных растворов уменьшается концентрация ионов $Al(OH)_4^-$ и увеличивается концентрация частично дегидратированных анионов $[AlO(OH)_2]^-$ или димерных форм $Al_2O(OH)_6^{2-}$, а затем и полностью дегидратированных ионов AlO_2^- [9, 10, 20]. В растворах, содержащих более 0,3 моль оксида натрия и не менее 0,2 моль оксида алюминия в 100 г раствора, вероятно образование «молекулярных» ионных пар

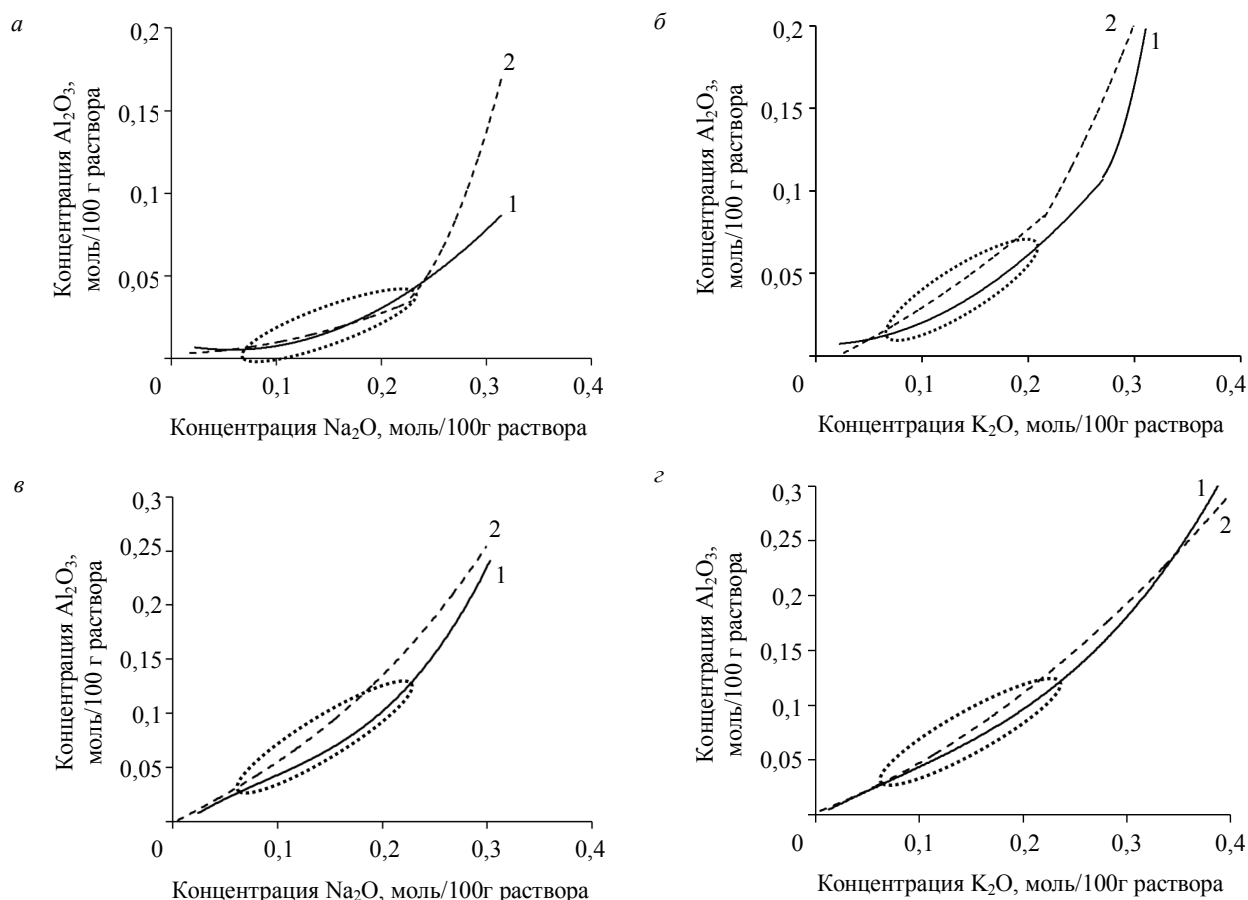
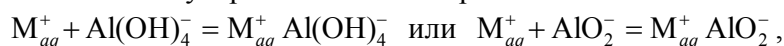


Рис.4. Сопоставление хода изотерм растворимости в системе $Na_2O-Al_2O_3-H_2O$ и $K_2O-Al_2O_3-H_2O$ в соответствии с аппроксимирующими функциями (табл.1, 2):

а – $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$; б – $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$; в – $T = 95\text{ }^\circ\text{C}$; г – $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$; 1 – Na_2O ; 2 – K_2O
Овальный пунктир – технически значимая область концентраций



где М – катион калия или натрия, что снижает ионную силу раствора, а следовательно, коэффициент активности ионов уменьшает растворимость оксида алюминия [9, 10, 20]. Дальнейшее увеличение температуры до 150 °С приводит к отсутствию существенного различия в растворимости оксида алюминия в натриевой и калиевой щелочи.

Различия, возникающие между натриевыми и калиевыми алюминатными растворами, в первом приближении можно объяснить особенностями гидратации ионов натрия и калия в водных растворах. Известно, что гидратация катиона металла тем больше, чем больше соотношение z/r , где z – заряд катиона, r – ионный радиус.

Сравнительная характеристика катионов натрия и калия [19]:

Характеристика	Na ⁺	K ⁺
Ионный радиус, нм	0,102	0,138
Радиус гидратированного иона, нм	0,276	0,232
Энергия Гиббса образования гидратированного иона, кДж/моль	-262	-283
Энергия Гиббса гидратации, кДж/моль	-371	-300
Теплота гидратации, кДж/моль	-423	-339

Катион калия гидратирован меньше катиона натрия, что и обеспечивает чуть более сильное кулоновское взаимодействие с ионами противоположного знака заряда, например гидроксид-ионами, алюминат- или тетрагидроксиалюминат-ионами. В концентрированных растворах щелочей это способствует образованию ионных пар с гидроксид-анионами и гидратированных структур посредством взаимодействия ОН⁻ групп с молекулами воды за счет водородных связей [19]. В присутствии анионных гидроксокомплексов алюминия аналогичный механизм обеспечивает образование ионных пар из катиона калия и аниона гидроксокомплекса алюминия. Образование ионных пар снижает ионную силу раствора и, как следствие, уменьшает растворимость оксида алюминия в калиевой щелочи по сравнению с гидроксидом натрия.

С другой стороны, с ростом температуры степень гидратации ионов, как правило, уменьшается [19]. В области низких температур (не более 60 °С) катионы щелочных металлов сохраняют гидратную оболочку, что препятствует образованию ионных пар с анионами алюминия и способствует повышению растворимости оксида алюминия в натриевой щелочи. При увеличении температуры до 60 °С и более происходит разрушение гидратной оболочки. Гидратированный катион натрия менее устойчив, по сравнению с гидратированным катионом калия, и увеличение температуры вызовет более интенсивную дегидратацию катиона натрия. Это приводит к сдвигу области существования ионных пар с катионом натрия в сторону меньших концентраций и снижению растворимости оксида алюминия. Для калиевых систем небольшое увеличение температуры не будет так сильно ощутимо, как для натриевых систем, что и приводит к инверсии растворимости оксида алюминия в растворах гидроксида калия при температуре 60 и 95 °С. При дальнейшем росте температуры гидратная оболочка щелочных металлов разрушается и существенные различия в растворимости не наблюдаются.

Однако полноценное термодинамическое моделирование равновесий в рассмотренных системах и их аналогах невозможно без точного понимания ионного состава растворов и его изменения под воздействием определяющих термодинамических факторов.

Выводы

1. Доступная к настоящему моменту времени база данных о равновесии в системе Na₂O–Al₂O₃–H₂O и K₂O–Al₂O₃–H₂O для ее корректного использования нуждается в приведении к единой размерности концентраций и в соответствующей статистической обработке вследствие заметного расхождения экспериментальных результатов и термодинамических расчетов по материалам отдельных исследователей.

2. Изотермы равновесия в технологически значимой области концентраций для систем Na₂O–Al₂O₃–H₂O и K₂O–Al₂O₃–H₂O могут быть с достоверностью 95 % описаны аппроксимирующими функциями с малой степенью кривизны.



3. Выявленные закономерности в ходе изотерм растворимости для систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ имеют удовлетворительное объяснение с позиций изменения ионного состава алюминатных растворов в зависимости от их концентрации и температуры, а также вследствие различий, связанных с гидратацией катиона щелочного металла, что имеет принципиальное значение для термодинамического моделирования рассмотренных равновесий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Арлюк Б.И. Зависимость растворимости гидраргилита от концентрации содощелочного раствора и температуры / Б.И.Арлюк, Т.Б.Веприкова // Цветные металлы. 1981. № 6. С. 59-60.
2. Дружинина Н.К. Растворимость диаспора в алюминатных растворах // Цветные металлы. 1955. № 1. С. 54-56.
3. Кузнецов С.И. Физическая химия процесса производства глинозема по способу Байера / С.И.Кузнецов, В.А.Деревянкин М.: Metallurgizdat, 1964. 353 с.
4. Лайнер Ю.А. Металлургия цветных и редких металлов / Ю.А.Лайнер, И.Н.Китлер. М.: Наука. 1967. С. 194-199.
5. Ляпунов А.Н. Растворимость гидраргилита в щелочных растворах гидроксида натрия, содержащих соду и хлорид натрия, при 60 и 95 °С / А.Н.Ляпунов, А.Г.Ходакова, Ж.Г.Галкина // Цветные металлы. 1964. Т. 37. С. 48-51.
6. Магаршак Г.К. Политермы в системе $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ при 30-200 °С // Легкие металлы. 1938. Т. 7. № 2. С. 12-16.
7. Мазель В.А. Производство глинозема. М.: Metallurgizdat, 1955. 430 с.
8. Производство глинозема / А.И.Лайнер, Н.И.Еремин, Ю.А.Лайнер, И.З.Певзнер. М.: Metallургия. 1978. 344 с.
9. Сизяков В.М. Повышение качества глинозема и попутной продукции при переработке нефелинов / В.М.Сизяков, В.И.Корнеев, В.В.Андреев. М.: Metallургия, 1986. 118 с.
10. Сизяков В.М. Химико-технологические закономерности процессов спекания щелочных алюмосиликатов и гидрохимической переработки слезков // Записки Горного института. 2016. Т. 217. С. 102-112.
11. Справочник металлурга по цветным металлам. Производство глинозема / Под редакцией Ю.В.Баймакова, Я.Е.Канторович. М.: Metallургия, 1970. 320 с.
12. Физико-химические основы комплексной переработки алюминиевого сырья (щелочные методы) / В.Я.Абрамов, Г.Д.Стедьмакова, И.В.Николаев. М.: Metallургия, 1985. 288 с.
13. Чижииков Д.М. Химия и технология глинозема / Д.М.Чижииков, И.Н.Китлер, Ю.А.Лайнер / НТИСНХ Арм. ССР. Ереван, 1964. С. 233-342.
14. Цырлина С.М. Растворимость гидроокиси алюминия в растворах едкого натра (система $\text{Al}(\text{OH})_3-\text{NaOH}-\text{H}_2\text{O}$) // Легкие металлы. 1936. № 7. С. 28-37.
15. Chen N.Y. Physical Chemistry of Alumina Production. Shanghai: Scientific and Technical Publishers. 1962. 325 p.
16. Du C. Phase equilibria in the $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ system at 40°C / C.Du, S.Zheng, Y.Zhang // Fluid Phase Equilibria. 2005. Vol. 238. P. 239-241.
17. Fricke R. Untersuchungen über die Gleichgewichte in den Systemen $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ / R.Fricke, P.Jucaitis // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1930. Band 191. P. 129-149.
18. Ikkatai T. Viscosity, specific gravity and equilibrium concentration of sodium aluminate solutions / T.Ikkatai, N.Okada // Extractive Metallurgy of Aluminum. 1963. Vol. 1. P. 159-173.
19. Israelachvili J.N. Intermolecular and Surface Forces. London: Academic Press, 2011. 706 p.
20. Pál Sipos. The structure of Al(III) in strongly alkaline aluminate solutions - A review // Journal of Molecular Liquids. 2009. Vol. 146. Iss. 1. 2. P. 1-14.
21. Phase Diagram for the $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ System at 130 °C / S.Ma, S.Zheng, Y.Zhang, Yi.Zhang // Journal of Chemical and Engineering Data. 2007. V. 52. Iss. 1. P. 77-79.
22. Phase Diagrams for the Ternary $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ System at 150 and 180 °C / J.Wei, S.Zheng, H.Du, H.Xu, S.Wang, Yi.Zhang // Journal of Chemical and Engineering Data. 2010. Vol. 55. Iss. 7. P. 2470-2473.
23. Qiu G. Phase study of the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ / G.Qiu, N.Chen // Canadian Metallurgical Quarterly. 1997. Vol. 36, Iss. 2. P. 111-114.
24. Russell A.S. A solubility and Density of Hydrate Alumina in Sodium solutions / A.S.Russell, J.D.Edwards, C.S.Taylor // Journal of Metals. 1955. Vol. 7. P. 1123-1128.
25. Sprauer J.W. Equilibria in the Systems $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ at 25°C / J.W.Sprauer, D.W.Pearce // Journal of Physical Chemistry. 1940. Vol. 44. Iss. 7. P. 909-911.
26. Zhang Y. Phase Diagram for the System $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ at High Alkali Concentration / Y.Zhang, Y.Li, Yi.Zhang // Journal of Chemical and Engineering Data. 2003. Vol. 48. Iss. 3. P. 617-620.

Авторы: В.М.Сизяков, д-р техн. наук, профессор, Sizyakov_VM@pers.spmi.ru (Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия), Т.Е.Литвинова, д-р техн. наук, профессор, Litvinova_TE@pers.spmi.ru (Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия), В.Н.Бричкин, д-р техн. наук, зав. кафедрой, Brichkin_VN@pers.spmi.ru А.Т.Федоров, аспирант, s185005@stud.spmi.ru (Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия).

Статья поступила в редакцию 19.03.2019.

Статья принята к публикации 25.03.2019.