УДК 669.712

В.Н.БРИЧКИН, *д-р техн. наук, профессор, kafmetall@mail.ru*
Е.А.АЛЕКСЕЕВА, *аспирантка, kafmetall@mail.ru*
Н.В.НИКОЛАЕВА, *канд. техн. наук, ассистент, opiopi@bk.ru*
Е.Е.ГОРДЮШЕНКОВ, *студент, kafmetall@mail.ru*
Санкт-Петербургский государственный горный университет

V.N.BRICHKIN, *Dr. in eng. sc., professor, email: kafmetall@mail.ru*
E.A.ALEKSEEVA, *post-graduate student, kafmetall@mail.ru*
N.V.NIKOLAEVA, *PhD in eng. sc., assistant lecturer, opiopi@bk.ru*
E.E.GORDJUSHENKOV, *student, kafmetall@mail.ru*
Saint-Petersburg State Mining University

ВЛИЯНИЕ КАЛИЯ НА РАСТВОРИМОСТЬ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ В ЩЕЛОЧНЫХ АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРАХ И ИХ ДЕКОМПОЗИЦИЮ

Представлены материалы расчета растворимости гидроксида алюминия в системе $Na_2O – K_2O – Al_2O_3 – H_2O$ (по данным о растворимости в частных разрезах этой системы) для широкого диапазона составов алюминатных растворов по содержанию щелочных компонентов. Показано, что растворимость гидроксида алюминия в интервале концентраций щелочных компонентов от 1,29 до 1,94 моль/л является линейной функцией мольной доли одного из них. Приведены результаты экспериментальных исследований по декомпозиции алюминатных растворов, устанавливающие существенное увеличение степени их разложения в процентах от теоретически возможной величины с ростом мольной доли K_2O в смеси щелочных компонентов.

***Ключевые слова*:** гидроксид алюминия, растворимость, гидроксид калия, декомпозиция.

EFFECT OF POTASSIUM ON THE SOLUBILITY OF ALUMINUM HYDROXIDE IN ALKALINE ALUMINATE SOLUTIONS AND THEIR DECOMPOSITION

Materials of calculation of solubility of aluminum hydroxide in the system $Na_2O – K_2O – Al_2O_3 – H_2O$, by data of the solubility in the private sections of this system for a wide range of compositions aluminate solutions by the content of alkaline components are presented. It is shown that the solubility of aluminum hydroxide in the range of concentration of alkaline components from 1,29 mol/l to 1,94 mol/l is a linear function of the mol fraction of one of them. The results of experimental researches on decomposition of aluminate solutions are given. Significant increase of the degree of decomposition of aluminate solutions in per cents of the theoretical values with growth of mol fraction of K_2O in a mixture of alkaline components has been established.

***Key words*:** aluminum hydroxide, solubility, potassium hydroxide, the decomposition.

При переработке алюминийсодержащего сырья щелочными способами в производственных растворах кроме натрия обычно присутствует и калий, поступающий в технологический процесс с исходным сырьем. В целом ряде отечественных и зарубежных исследований отмечается заметное влияние этого компонента на фракционный состав осаждаемого гидроксида алюминия и морфологию образующихся кристаллов гиббси-

та [5]. В связи со смешанным щелочным составом алюминатных растворов от переработки нефелинового сырья ряд исследований посвящен экспериментальному определению растворимости гидроксида алюминия в частных разрезах системы Na_2O – K_2O – Al_2O_3 – H_2O [2]. В то же время отсутствие данных о растворимости алюминия в данной системе для широкого диапазона щелочных составов не позволяет провести полноценный анализ процесса кристаллизации гидроксида алюминия как по условиям пересыщения системы, так и степени разложения исходного раствора. В связи с этим представляет заметный интерес определение растворимости алюминия в растворах смешанного состава по содержанию щелочных металлов, особенно в области концентраций, применяемых для их декомпозиции.

При использовании одной ионной формы для описания растворимости в системе Na_2O – K_2O – Al_2O_3 – H_2O можно записать следующие равновесия в области существования твердой фазы, содержащей $Al(OH)_3$ в форме гиббсита:

$$NaOH + Al(OH)_3 = NaAl(OH)_4; \quad (1)$$

$$KOH + Al(OH)_3 = KAl(OH)_4. \quad (2)$$

Отсюда при условии $(Na, K) \equiv R$ получаем выражение концентрационной константы равновесия (1) и (2)

$$K_C = \frac{[Al(OH)_4^-]}{[OH^-]} \text{ или } K_C = \frac{[Al_2O_3]}{[R_2O]} \quad (3)$$

при переходе к традиционному представлению концентраций ROH и $Al(OH)_4^-$ в пересчете на оксиды R_2O и Al_2O_3.

Если известна начальная концентрация R_2O, то с учетом стехиометрии (1) и (2) выражение концентрационной константы (3) примет вид

$$K_C = \frac{[Al_2O_3]}{C_{R_2O} - [Al_2O_3]}, \quad (4)$$

где C_{R_2O} – начальная концентрация каустической щелочи в пересчете на оксид.

Отсюда зависимость равновесной концентрации Al_2O_3 от общей концентрации каустической щелочи в растворе

$$[Al_2O_3] = \frac{K_C C_{R_2O}}{1 + K_C}. \quad (5)$$

Это означает, что с учетом относительного постоянства K_C при постоянной температуре должна наблюдаться линейная зависимость $[Al_2O_3]$ от C_{R_2O} с угловым коэффициентом $\frac{K_C}{1 + K_C}$. В действительности на изотермах растворимости наблюдаются заметные отклонения экспериментально полученных результатов от линейной зависимости, что говорит об иной стехиометрии равновесия и, следовательно, более сложном ионном составе. В связи с этим может идти речь об описании наблюдаемого равновесия эквивалентным процессом со стехиометрией уравнений (1) и (2), которым соответствуют константы равновесия, аналогичные уравнению (4).

Выразим составы смешанных натриево-калиевых алюминатных растворов через мольные доли Na_2O и K_2O:

$$n_N = \frac{\nu_N}{\nu_N + \nu_K}; \; n_K = \frac{\nu_K}{\nu_N + \nu_K}; \; n_N + n_K = 1,$$

где ν_N, ν_K – соответственно число молей Na_2O и K_2O в растворе; n_N, n_K – соответственно мольные доли Na_2O и K_2O.

Тогда для молекулярности реакций (1) и (2), совпадающей с мольной долей соответствующего щелочного компонента, при условии $C_{Na_2O} = C_{K_2O} = C_{R_2O}$ и $n_N + n_K = 1$

$$K_C''' = (K_C')^{n_N} (K_C'')^{n_K} = \frac{[Al_2O_3]'''}{C_{R_2O} - [Al_2O_3]'''}, \quad (6)$$

где K_C', K_C'', K_C''' – концентрационные константы соответственно для стехиометрии уравнений (1), (2) и их сочетания с известной молярностью; Al_2O_3''' – равновесная концентрация алюминатного раствора в системе Na_2O – K_2O – Al_2O_3 – H_2O; C_{Na_2O} и C_{K_2O} – концентрация соответствующего щелочного компонента в частных системах.

Это позволяет определить равновесную концентрацию Al_2O_3''' в системе Na_2O – K_2O –

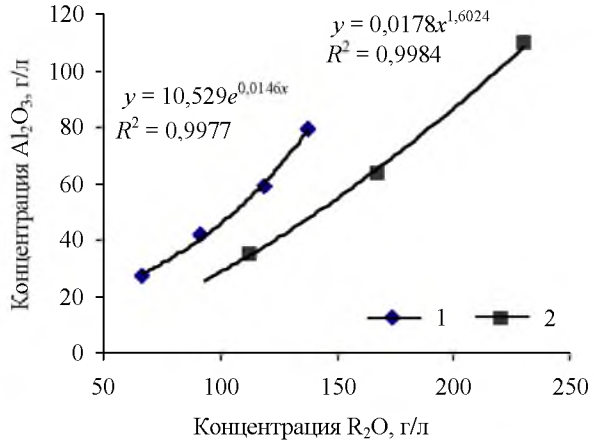


Рис.1. Математическая аппроксимация растворимости Al_2O_3 в системе $Na_2O – Al_2O_3 – H_2O$ (1) и $K_2O – Al_2O_3 – H_2O$ (2) при температуре 60 °С

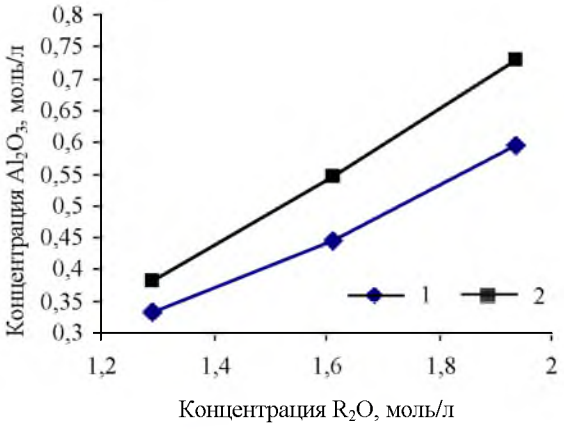


Рис.2. Линии равновесных составов растворов в технологически значимом концентрационном диапазоне (см. рис.1)

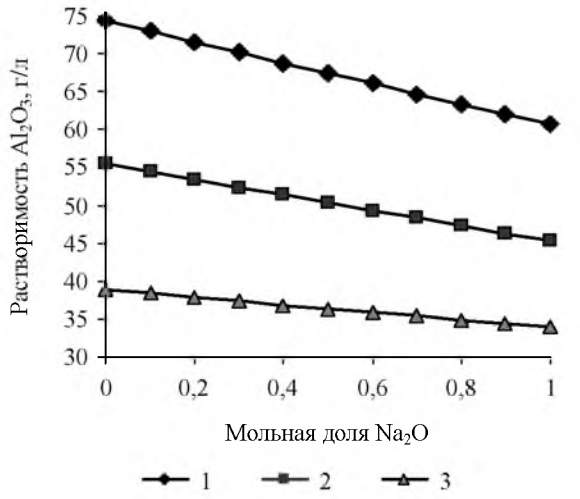


Рис.3. Растворимость Al_2O_3 в системе $Na_2O – K_2O – Al_2O_3 – H_2O$ при температуре 60 °С в зависимости от мольной доли Na_2O. Концентрация Na_2O: 1 – 120 г/л; 2 –100 г/л; 3 – 80 г/л

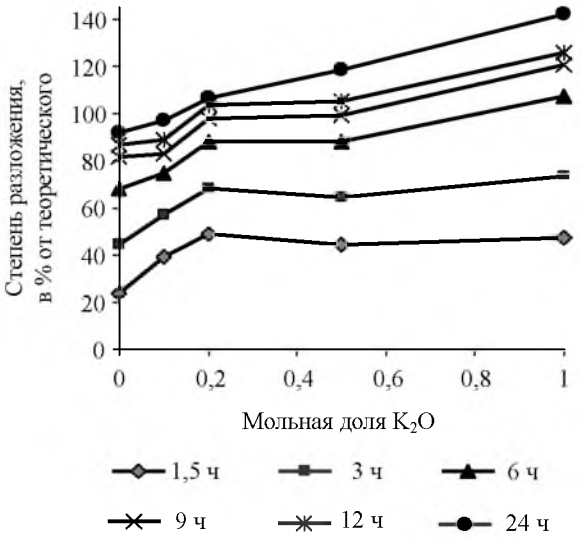


Рис.4. Степень разложения алюминатных растворов в зависимости от мольной доли K_2O и продолжительности процесса при температуре 60 °С

$Al_2O_3 – H_2O$ по данным о равновесии в частных системы $Na_2O – Al_2O_3 – H_2O$ и $K_2O – Al_2O_3 – H_2O$:

$$[Al_2O_3]''' = \frac{(K'_C)^{nN}(K''_C)^{nK}}{1+(K'_C)^{nN}(K''_C)^{nK}} C_{R_2O}. \qquad (7)$$

Таким образом, алгоритм расчета равновесной концентрации Al_2O_3 в натриево-калиевой системе по данным о растворимости в индивидуальных системах включает:

• расчет концентрационных констант K'_C, K''_C по данным об установлении равновесия в системе $Na_2O – Al_2O_3 – H_2O$ и $K_2O – Al_2O_3 – H_2O$ при выбранной температуре и молярной концентрации в условиях равенства молярных концентраций индивидуальных щелочных компонентов и их смеси $C_{Na_2O} = C_{K_2O} = C_{R_2O}$;

• расчет равновесной концентрации $[Al_2O_3]'''$ в системе $Na_2O – K_2O – Al_2O_3 –$

H_2O по уравнению (7) при различных мольных долях Na_2O и K_2O.

Расчет выполняли для температуры 60 °С при концентрации Na_2O 80, 100 и 120 г/л. Для расчета K'_C и K''_C использованы экспериментальные сведения по данным работы [4] с учетом плотности калиевых алюминатных растворов по материалам математического моделирования [3]. Определение искомых равновесных концентраций Al_2O_3 в индивидуальных системах проводилось путем математического описания зависимостей $[Al_2O_3]' = f(C_{Na_2O_к})$ и $[Al_2O_3]'' = f(C_{K_2O_к})$ с использованием известных экспериментальным данных (рис.1). Затем выполнялся расчет искомых растворимостей Al_2O_3 при равных молярных концентрациях Na_2O и K_2O, составляющих 80/62, 100/62, 120/62 моль/л (рис.2). Результаты расчета растворимости Al_2O_3 в системе $Na_2O - K_2O - Al_2O_3 - H_2O$ представлены на рис.3.

На рис.4 приведены результаты обработки ранее полученных экспериментальных данных по декомпозиции алюминатных растворов. Подробное описание условий проведения лабораторных опытов и их результатов приведено в работе [1]. На рисунке наблюдаются две тенденции. Первая заключается в нарушении линейной зависимости степени разложения от соотношения калиевой и натриевой щелочи, наиболее ярко проявляющейся в области составов, отвечающих мольной доли $K_2O = 0,2$. Монотонность полученных зависимостей (см. рис.3) по растворимости Al_2O_3 не позволяет говорить о ведущей роли этого параметра в повышенной скорости и полноте разложения алюминатных растворов данного состава. Поэтому более вероятная причина такого поведения растворов связана с влиянием их свойств на величину метастабильной устойчивости, особенно вязкости, которая, как известно, представляет собой один из определяющих факторов зародышеобразования. Вторая наблюдаемая тенденция устанавливает переход растворов через линию равновесных составов, что может иметь исключительно кинетическую природу при справедливости данных о равновесии в системе $K_2O - Al_2O_3 - H_2O$.

Работа проведена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Государственный контракт № 16.525.11.5004 от 20.05.2011 г.).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бричкин В.Н.* Закономерности декомпозиции алюминатных растворов в системе $Na_2O - K_2O - Al_2O_3 - H_2O$ / В.Н.Бричкин, В.В.Радько, В.В.Васильев, Н.А.Новиков // Цветные металлы Сибири – 2009. Красноярск, 2009. С.162-165.

2. *Лайнер Ю.А.* Изотермы растворимости в системе $Na_2O - K_2O - Al_2O_3 - H_2O$ при 20, 60 и 95 °С / Ю.А.Лайнер, И.Н.Китлер // Металлургия цветных и редких металлов. 1968. С.191-194.

3. *Лейтейзен М.Г.* Расчетная плотность натриево-калиевых алюминатно-щелочных растворов при температуре 25 °С / М.Г.Лейтейзен, Т.И.Виноградова // Производство глинозема. Труды ВАМИ. 1975. № 91. С.128-129.

4. Справочник металлурга по цветным металлам. Производство глинозема / Под ред. Ю.В.Баймакова, Я.Е.Канторович. М., 1970. 320 с.

5. *Yanli Xie.* Study on the effect of K_2O on seed precipitation in sodium aluminate liquors / Yanli Xie, Qun Zhao, Zhenan Lu, Shiwen Bi // Light Metals. 2006. P.159-163

REFERENCES

1. *Brichkin V.N.* Kinetics of decomposition of aluminate solutions in the system $Na_2O - K_2O - Al_2O_3 - H_2O$ / V.N.Brichkin, V.V.Radko, V.V.Vasilyev, N.A.Novikov // Non-Ferrous Metals of Siberia – 2009. Krasnoyarsk, 2009. P.162-165.

2. *Liner Y.* Solubility isotherms in the system $Na_2O - K_2O - Al_2O_3 - H_2O$ at 20, 60 and 95 °C / A. Liner, I.Kitler // Metallurgy of nonferrous and rare metals. 1968. P.191-194.

4. The Metallurgy of nonferrous metals. Alumina / Ed. by Y.V.Baimakova, Y.E.Kantorovich. Moscow, 1970. 320 p.

3. *Leyteyzen M.G.* Settlement density of sodium-potassium aluminate-alkaline solutions at a temperature of 25 °C / M.G.Leyteyzen, T.I.Vinogradova // Alumina. VAMI. 1975. N 91. P.128-129.

5. *Yanli Xie.* Study on the effect of K_2O on seed precipitation in sodium aluminate liquors / Yanli Xie, Qun Zhao, Zhenan Lu, Shiwen Bi // Light Metals. 2006. P.159-163.