

На правах рукописи

Федоров Алексей Томасович



**ИОННЫЙ СОСТАВ И ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В
СИСТЕМЕ $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ
АЛЮМИНИЕВОГО СЫРЬЯ С ПОВЫШЕННЫМ
СОДЕРЖАНИЕМ КАЛИЯ**

*Специальность 1.4.4. Физическая химия
(технические науки)*

**Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук**

Санкт-Петербург – 2022

Диссертация выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет».

Научный руководитель:

доктор технических наук, доцент

Бричкин Вячеслав Николаевич

Официальные оппоненты:

Брыков Алексей Сергеевич

доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет)», кафедра химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов, профессор;

Шопперт Андрей Андреевич

кандидат технических наук, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина», научная лаборатория перспективных технологий комплексной переработки минерального и техногенного сырья цветных и черных металлов, старший научный сотрудник.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский национальный исследовательский технический университет», г. Иркутск.

Защита диссертации состоится **29 сентября 2022 г. в 10:00 мин.** на заседании диссертационного совета ГУ 2022.11 Горного университета по адресу: 199106, г. Санкт-Петербург, 21-я В.О. линия, д.2, ауд. № 1171 а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Горного университета и на сайте www.spmi.ru.

Автореферат разослан 29 июля 2022 г.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
диссертационного совета



ПОНОМАРЕВА
Мария Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Целевая переработка руд алюминия с повышенным содержанием калия хорошо известна в мировой практике и на разных этапах развития технологии производства глинозёма была связана с использованием наиболее доступных и предпочтительных сырьевых ресурсов, включая лейциты, алуниты, нефелиновые сиениты и близкие им уртитовые породы. Это позволило не только создать целый ряд крупных промышленных производств, но и существенно развить фундаментальную и научно-технологическую базу переработки такого сырья с позиций реализации ключевых технологических операций. В настоящее время можно говорить о ренессансе интереса к калийсодержащему сырью в связи с постепенным исчерпанием запасов и обеднением традиционного алюминийсодержащего сырья на фоне высокой востребованности и стоимости содо-поташной продукции, калийных удобрений, гидроксида алюминия, глинозёма и материалов на их основе. При этом на первый план выходят новые месторождения уртитовых пород и нефелиновых руд, а также ультракалиевых рихторитовых и сынныритовых пород, приуроченных к Хибинскому горному массиву, месторождениям Восточной Сибири и Дальневосточного региона. В этой связи особое значение приобретают фундаментальные представления о ионной природе и свойствах ключевой физико-химической системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$, определяющей показатели ведущих технологических процессов глинозёмного производства, выход и качество конечной продукции на фоне достаточно ограниченных сведений об этой технически значимой системе.

Степень разработанности темы исследования. Значительный вклад в развитие теории алюминатных растворов и технологии комплексной переработки алюминиевого сырья с повышенным содержанием калия сделан российскими и советскими учёными, в том числе: В.А. Мазелем, Л.П. Ни, В.Д. Пономаревым, В.С. Сажиным, С.И. Кузнецовым, М.Г. Манвеляном, А.А. Ханамировой, И.Н. Китлером, А.И. Лайнером и Ю.А. Лайнером, М.Н. Смирновым, Н.И. Ереминым, В.М. Сизяковым, В.И. Захаровым, И.А. Дибровым, Г.З. Насыровым, Л.В. Пучковым и др. Не менее весомым является вклад творческих коллективов Всероссийского алюминиево-магниевого института

(ВАМИ), Института металлургии им. А. А. Байкова (ИМЕТ РАН), МИСИС, ИХТРЭМС КНЦ РАН, Ленинградского технологического института, Пикалевского глиноземного завода, Ачинского глиноземного комбината и целого ряда других исследовательских и производственных организаций. Заметное место в этом ряду занимают исследования научной школы Горного университета, определившие пути дальнейшего повышения эффективности переработки нефелинового сырья и производства новых видов попутной продукции на основе фундаментальных представлений о гетерогенных системах и процессах глиноземного производства. В тоже время ранее выполненные разработки по теории алюминатных растворов не получили существенного развития применительно к калийсодержащим системам и нуждаются в дальнейшем рассмотрении в интересах расширения существующей сырьевой базы с учётом современных подходов и требований применительно к переработке сырья с повышенным содержанием калия.

Диссертационная работа выполнена при поддержке Российского научного фонда по Соглашению № 18-19-00577 от 26.04.2018 и Соглашению № 18-19-00577П от 28.04.2021, что подтверждается ссылками на данные источники финансирования в публикациях автора по теме диссертации.

Цель работы: определение ионного состава и фазовых равновесий в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ для повышения фундаментальной обеспеченности технологических процессов комплексной переработки алюминиевого сырья с повышенным содержанием калия, их моделирования и создания цифровых двойников глиноземного производства.

Идея работы: заключается в использовании степени нелинейности изотерм растворимости в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ в качестве дополнительной характеристики ионного состава и фазовых равновесий при участии димеров тетрагидроксикомплексов метаалюминат-ионов в щелочных алюминатных растворах.

Основные задачи исследования:

- Анализ известных и перспективных способов переработки алюминиевого сырья с повышенным содержанием калия и его научной обеспеченности применительно к созданию моделей технологических процессов и цифровых двойников предприятий.

- Анализ фазовых равновесий, методов их математического описания и моделирования применительно к технологическим системам глинозёмного производства на основе системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ её частных разрезов и близких аналогов.

- Разработка методики термодинамического моделирования ионных равновесий при участии гиббсита и расчёт ионного состава равновесных растворов в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ и её частных разрезах.

- Расчёт и экспериментальное определение фазовых равновесий при участии гиббсита в частных разрезах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ с заданной мольной долей K_2O

- Определение показателей и установление закономерностей разложения метастабильных алюминатных растворов на затравке синтетического гиббсита в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$.

- Обоснование подходов и принципов термодинамического моделирования фазовых равновесий в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ с учётом ионного состава алюминатных растворов.

Научная новизна:

1. Установлено, что степень нелинейности изотерм растворимости в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ является показателем усложнения ионного состава алюминатных растворов при участии димеров тетрагидроксикомплексов метаалюминат-ионов и делает возможным расчёт ионного состава растворов для термодинамической модели при участии двух ионных форм алюминия.

2. Показано, что при участии димеров область существования соответствующих равновесий определяется построением изотерм растворимости в виде функции $[\text{Al}_2\text{O}_3] = f([\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}] - [\text{Al}_2\text{O}_3])$, и позволяет сузить диапазон высказанного модельного представления о совместном существовании мономеров, димеров и дегидратированных метаалюминат-ионов в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$.

3. Установлено, что значение степени разложения алюминатных растворов в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ имеет нарушение в монотонности её изменения с возникновением особой точки при мольной доле K_2O равной 0,33, наличие которой можно объяснить сменой механизма процесса в связи с изменением ионного состава алюминатного раствора. Кроме

того, наблюдается корреляция между значением степени разложения алюминатных растворов и величиной среднего медианного диаметра частиц образующегося твердого осадка гидроксида алюминия, что свидетельствует о тесной взаимосвязи ростовых процессов кристаллизации и механизма гидролиза в целом, а также их зависимости от ионного состава алюминатных растворов.

4. Экспериментально установлен равновесный состав щелочных алюминатных растворов в частных разрезах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ и показано, что с точностью $\pm 5\%$ этот состав может быть определён на основе принципа аддитивности по данным о состоянии равновесия в наиболее изученных частных системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$.

Теоретическая и практическая значимость:

1. Разработана методика расчёта ионного состава равновесных алюминатных растворов (Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ № 2022615014. Программа для расчёта ионного состава равновесных алюминатных растворов глинозёмного производства) и показано, что изотермы равновесия в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ при температуре 30, 60 и 95 °С включают фазовые равновесия с участием одной, двух или трёх ионных форм алюминия, область существования которых определяется концентрацией щелочного компонента и температурой.

2. Определены равновесные составы алюминатных растворов в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ и обоснована возможность их расчёта на основе принципа аддитивности для использования в математических моделях технологических процессов и цифровых двойниках глинозёмных предприятий применительно к переработке сырья с повышенным содержанием калия.

3. Предложены принципы построения термодинамической модели для расчёта фазовых равновесий в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ с учётом ионного состава алюминатных растворов и введением понятия условного катиона щелочного металла со средневзвешенной молекулярной массой для суммы калия и натрия в растворе.

4. Научные и практические результаты могут быть использованы в учебном процессе с их включением в лекционные курсы и лабораторные практикумы по дисциплинам «Физическая химия гетерогенных процессов», «Металлургия легких металлов», «Специальный курс. Производство глинозема» при подготовке специалистов по направлению «Металлургия» и «Химические технологии».

5. Результаты исследования представляют интерес при разработке технологического процесса переработки ультракалийевых полевошпатовых пород сыныритового месторождения в процессе деятельности ООО «Байкал Недра Гео», что подтверждается справкой об использовании результатов диссертации.

Методология и методы исследования.

В работе были применены экспериментальные и теоретические методы исследования, включающие кинетический и термодинамический анализ систем и процессов, протекающих в них, а также методы планирования экспериментов и математической статистики. Исследование технологических материалов и продуктов выполнялось с применением известных отраслевых методик, а также высокотехнологичных методов оптической и электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии, лазерного микроанализа частиц. При выполнении экспериментальных исследований применялось физическое моделирование технологических процессов и систем. На отдельных этапах обработки данных были применены стандартные и специализированные программные пакеты.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Степень нелинейности изотерм растворимости в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ определяется образованием и участием в фазовых равновесиях димеров тетрагидроксикомплексов метаалюминат-ионов, что является дополнительным источником информации для расчёта состава щелочных алюминатных растворов в термодинамической модели равновесий с двумя ионными формами алюминия.

2. Расчетные и экспериментальные данные о фазовых равновесиях с участием гиббсита в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ позволяют оценить влияние калия на показатели гидролитического разложения метастабильных алюминатных растворов, а также

использовать эти данные для формулировки принципов термодинамического моделирования равновесий при участии условного катиона щелочного металла со средневзвешенной молекулярной массой для суммы калия и натрия в растворе.

Степень достоверности результатов исследования обусловлена их соответствием известным тенденциям развития производства глинозема, ранее полученным результатам и разработкам, а также доказывается с позиций современной теории металлургических процессов и термодинамики фазовых равновесий, статистической значимостью факторов использованных в экспериментальных исследованиях, применением высокотехнологичных методов физико-химического анализа и компьютерных технологий обработки данных.

Апробация результатов проведена на научно-практических мероприятиях с докладами:

– ICSOBA 2019 37th International ICSOBA Conference and XXV Conference «Aluminium of Siberia», Krasnoyarsk, Russia, 16 – 20 September, 2019;

– Научная конференция студентов и молодых ученых «Полезные ископаемые России и их освоение», Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, 9-26 марта 2021;

– XII Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов», «Иркутский национальный исследовательский технический университет», Иркутск, 20-21 апреля 2022.

Личный вклад автора заключается в постановке цели и задач диссертационного исследования; анализе объекта и предмета исследования, разработке методических и методологических подходов для проведения теоретических и экспериментальных исследований, организации и проведении экспериментальных работ, включая выбор и практическое применение методов планирования и аналитического контроля, обработку и обобщение полученных результатов, а также их апробацию и подготовку материалов к публикации.

Публикации. Результаты диссертации в достаточной степени освещены в 5 печатных работах, в том числе в 1 статье – в издании

из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (далее – Перечень ВАК). В 2 статьях – в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus. Получено свидетельство о регистрации программы для ЭВМ.

Структура работы. Диссертация состоит из оглавления, введения, 5 глав с выводами по каждой из них, заключения, списка литературы, включающего 179 наименований. Диссертация изложена на 136 страницах машинописного текста, содержит 34 рисунка и 11 таблиц.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность и искреннюю признательность сотрудникам кафедры физической химии, кафедры металлургии и Научного центра «Проблем переработки минеральных и техногенных ресурсов» за внимание, содействие и поддержку на различных этапах выполнения диссертационной работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель, задачи работы и научная новизна, раскрыты теоретическая и практическая значимости исследования, приведены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен анализ проблем, связанных с обеспечением производства глинозёма и алюминия сырьевыми ресурсами в условиях недостатка бокситов и возможности их замещения сырьём с повышенным содержанием калия. Показано, что до настоящего времени наибольшую практическую значимость для переработки щелочных алюмосиликатов сохраняют способы спекания, которые требуют адаптации для переработки ультракалиевого алюмосиликатного сырья. Одновременно с этим показана необходимость дальнейшего научного сопровождения переработки калийсодержащих алюмосиликатов в интересах создания точных математических моделей процессов и цифровых двойников предприятий на их основе. В конце главы сформулированы цель и основные задачи научного исследования.

Во второй главе приведён анализ известных данных о фазовых равновесиях в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$, её частных

разрезах и близких аналогах. Выполнен статистический анализ состава равновесных алюминатных растворов на основе доступных литературных источников. Рассмотрены вопросы ионного состава алюминатных растворов, подходы и принципы математического моделирования фазовых равновесий при участии водных растворов в системах глинозёмного производства. В конце главы сформулированы задачи теоретических и экспериментальных исследований.

В третьей главе приведены материалы методической проработки определения и расчёта ионного состава равновесных алюминатных растворов применительно к модели с участием двух ионных форм алюминия по данным об изотермах растворимости в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ и её частных разрезах. В конце главы сделаны выводы о зависимости ионного состава алюминатных растворов от температуры, концентрации и соотношения щелочных компонентов.

В четвёртой главе приведены результаты экспериментального определения равновесного состава алюминатных растворов в частных разрезах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ с подходом к состоянию равновесия из ненасыщенных растворов и путём гидролиза пересыщенных алюминатных растворов. Дано сопоставление результатов экспериментального определения равновесных составов и их расчёта на основе принципа аддитивности. Приведены результаты экспериментального исследования показателей и закономерностей разложения метастабильных алюминатных растворов на затравке синтетического гиббсита в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$, связанных с ионной природой алюминатных растворов.

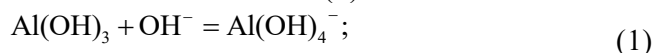
В пятой главе дана характеристика подходов и принципов для термодинамического моделирования фазовых равновесий в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ с учётом ионного состава алюминатных растворов применительно к условному катиону щелочного металла со средневзвешенной молекулярной массой для суммы калия и натрия в растворе.

Основные результаты работы отражены в следующих защищаемых положениях:

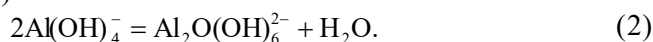
1. Степень нелинейности изотерм растворимости в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ определяется образованием и участием в

фазовых равновесиях димеров тетрагидроксикомплексов метаалюминат-ионов, что является дополнительным источником информации для расчёта состава щелочных алюминатных растворов в термодинамической модели равновесий с двумя ионными формами алюминия.

Сложившиеся к настоящему времени представления о ионном составе алюминатных растворов и его изменении в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ позволяют говорить о существовании следующих равновесий при участии трёхводного гидроксида алюминия в твёрдой фазе с образованием мономеров гидроксиокомплекса метаалюминат-иона (1):



и димеров тетрагидроксикомплекса алюминия согласно стехиометрии (2):



Это позволяет записать термодинамическую и концентрационную константу равновесия (1) в следующем виде (3):

$$K_1 = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]}{[\text{OH}^-]} \cdot \frac{\gamma_{\text{Al}(\text{OH})_4^-}}{\gamma_{\text{OH}^-}} = Q_1 \cdot P_{\gamma,1}, \quad (3)$$

где K_1 и Q_1 – соответственно термодинамическая и концентрационная константы равновесия;

$\gamma_{\text{Al}(\text{OH})_4^-}$ и γ_{OH^-} – коэффициенты активности соответствующих анионов;

$P_{\gamma,1}$ – отношение коэффициентов активности согласно закону действующих масс для уравнения (1).

При условии единственного равновесия (1), возможность которого отмечается для области концентраций Al_2O_3 ниже 90 г/л, баланс зарядов имеет следующий вид (4):

$$[\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Al}(\text{OH})_4^-], \quad (4)$$

что позволяет представить концентрационную константу равновесия и $[\text{Al}_2\text{O}_3]$ с учётом существующей практики приведения концентраций компонентов алюминатного раствора в пересчёте на оксиды (5, 6):

$$Q_1 = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]}{[\text{Na}^+] - [\text{Al}(\text{OH})_4^-]} \text{ и } [\text{Al}_2\text{O}_3] = \frac{Q_1}{(1 + Q_1)} \cdot [\text{Na}_2\text{O}]. \quad (5, 6)$$

Таким образом, при постоянстве константы Q_1 концентрация Al_2O_3 является линейной функцией концентрации Na_2O , что справедливо для растворов с низкой ионной силой, т.е. для $\gamma_{\text{Al}(\text{OH})_4^-} = 1$ и $\gamma_{\text{OH}^-} = 1$. С другой стороны, можно предполагать, что если наблюдается линейная зависимость $[\text{Al}_2\text{O}_3]$ от $[\text{Na}_2\text{O}]$, то это говорит не только о постоянстве Q_1 , но и постоянстве отношения активностей в уравнении (3) при изменении ионной силы раствора и справедливости описания равновесия согласно стехиометрии уравнения (1), рисунок 1. Данное положение позволяет связать нарушение прямолинейного характера изотермы растворимости не с нарушением зависимости (6), а вследствие образования димеров по уравнению (2). Устанавливаемое при этом равновесие димеров и мономеров определяется следующей термодинамической константой равновесия (7):

$$K_2 = \frac{[\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]^2} \cdot \frac{\gamma_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \gamma_{\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}}}{\gamma_{\text{Al}(\text{OH})_4^-}^2} = Q_2' \cdot \Pi_{\gamma,2}, \quad (7)$$

где K_2 и Q_2' – соответственно термодинамическая и концентрационная константа равновесия (2);

$\gamma_{\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}}$ - коэффициент активности димеров;

$\Pi_{\gamma,2}$ – отношение коэффициентов активности согласно закону действующих масс для уравнения (2).

При этом соотношение концентрации мономеров и димеров для конкретного равновесного состава в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ и её ближайшем аналоге $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ определяется следующей постоянной для данного состава величиной, которая может быть принята за новую концентрационную константу (8):

$$Q_2 = \frac{[\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}]}{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]^2}. \quad (8)$$

При равновесии с участием двух ионных форм алюминия уравнение (5) и (8) должны быть дополнены уравнением баланса массы алюминия и баланса зарядов с участием всех форм анионов, что позволяет получить следующее выражение для

концентрации Al_2O_3 в алюминатных растворах с двумя ионными формами алюминия (9):

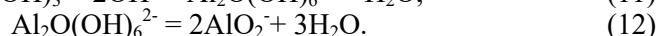
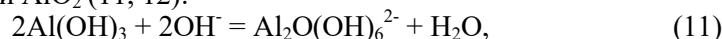
$$[Al_2O_3] = Q_1 \cdot ([Na_2O] - [Al_2O_3]) + 4Q_2 \cdot Q_1^2 \cdot ([Na_2O] - [Al_2O_3])^2. \quad (9)$$

Из уравнения (9) следует, что $[Al_2O_3]$ является функцией новой переменной $([Na_2O] - [Al_2O_3])$, позволяющей получить независимое уравнение в виде производной функции $[Al_2O_3]$ по этой переменной величине (10):

$$\frac{d([Al_2O_3])}{d([Na_2O] - [Al_2O_3])} = Q_1 + 8Q_2 \cdot Q_1^2 \cdot ([Na_2O] - [Al_2O_3]) \quad (10)$$

Отыскание значения производной функции для заданных условий равновесия производится путём построения равновесной концентрации Al_2O_3 с использованием в качестве аргумента принятой переменной (рисунок 2), математического описания полученной зависимости с последующим отысканием производной функции и вычислением её значения для заданных условий по концентрации Al_2O_3 и Na_2O . Затем выполняется совместное решение уравнения (9) и (10) для определения констант и последующего расчёта равновесных концентраций алюминатных ионов.

Аналогичная методика может быть применена и для следующей стадии дегидратации ионов с образованием полностью дегидратированных метаалюминат-ионов и установления равновесия при участии двух ионных форм - $Al_2O(OH)_6^{2-}$ и AlO_2^- (11, 12):



С учётом ряда допущений ионным равновесиям (11 и 12) соответствуют концентрационные константы Q_3 и Q_4 , позволяющие получить уравнения для их определения и последующего расчёта ионного состава растворов (13, 14):

$$[Al_2O_3] = (Q_3 Q_4)^{0.5} ([Na_2O] - [Al_2O_3]) + 4Q_3 ([Na_2O] - [Al_2O_3])^2, \quad (13)$$

$$d([Al_2O_3])/d([Na_2O] - [Al_2O_3]) = (Q_3 Q_4)^{0.5} + 8Q_3 ([Na_2O] - [Al_2O_3]). \quad (14)$$

Результаты расчёта ионного состава алюминатных растворов приведены на рисунке 3 и позволяют говорить о том, что при температуре 30, 60 и 95 °C фазовые равновесия в системе $Na_2O-Al_2O_3-H_2O$ устанавливаются с участием одной, двух или трёх ионных форм алюминия, область существования которых определяется концентрацией щелочного компонента и

температурой. Аналогичные расчёты для системы $K_2O-Al_2O_3-H_2O$ дают заметные отличия по установлению ионных равновесий с учётом более ранней дегидратации гидроксокомплексов алюминия и образованием метаалюминат-иона (AlO_2^-). Отсутствие данных о равновесии в системе $Na_2O-K_2O-Al_2O_3-H_2O$ существенно затрудняет выполнение подобных расчётов, но в практическом смысле мало отличается от ранее приведённой методики, которая реализована в виде программы для ЭВМ.

2. Расчетные и экспериментальные данные о фазовых равновесиях с участием гиббсита в системе $Na_2O-K_2O-Al_2O_3-H_2O$ позволяют оценить влияние калия на показатели гидролитического разложения метастабильных алюминатных растворов, а также использовать эти данные для формулировки принципов термодинамического моделирования равновесий при участии условного катиона щелочного металла со средневзвешенной молекулярной массой для суммы калия и натрия в растворе.

Расчёт равновесной концентрации Al_2O_3 в системе $Na_2O-K_2O-Al_2O_3-H_2O$ выполнялся по известным данным о равновесии в частных системах $Na_2O-Al_2O_3-H_2O$ и $K_2O-Al_2O_3-H_2O$. При этом было использовано правило аддитивности, формальное выражение которого можно представить в следующем виде (15):

$$S = \sum \alpha_i S_i \quad (15)$$

где S и S_i – значение свойств смешанного раствора и растворов отдельных электролитов;

α_i – объёмные или массовые доли смешиваемых растворов.

Применительно к смешанным растворам в системе $Na_2O-K_2O-Al_2O_3-H_2O$ это позволяет получить уравнение для ориентировочной оценки равновесной концентрации Al_2O_3 по данным о равновесии в соответствующих тройных системах (рисунок 4) (16):

$$[Al_2O_3]_R = [Al_2O_3]_N \cdot (1 - n_K) + [Al_2O_3]_K \cdot (n_K), \quad (16)$$

где $[Al_2O_3]_N$ – равновесная концентрация Al_2O_3 в системе $Na_2O-Al_2O_3-H_2O$;

$[Al_2O_3]_K$ – равновесная концентрация Al_2O_3 в системе $K_2O-Al_2O_3-H_2O$;

$[Al_2O_3]_R$ - равновесная концентрация Al_2O_3 в смешанном растворе со средневзвешенной молекулярной массой щелочных металлов в пересчёте на оксиды $M_R = 62(1 - n_K) + 94 \cdot (n_K)$, г/моль;

$n_K = v_K / (v_K + v_N)$ – мольная доля K_2O в смеси щелочных компонентов;

v_K и v_N – соответственно число молей K_2O и Na_2O в известном объёме или массе вещества;

62 и 94 – молекулярные массы Na_2O и K_2O , г/моль.

Для экспериментальной проверки результатов расчёта и уменьшения длительности подхода к состоянию равновесия в системе $Na_2O-K_2O-Al_2O_3-H_2O$, нами была опробована методика гидролитического разложения алюминатных растворов на затравке гидроксида алюминия, а также методика математического описания кинетических кривых растворения гиббсита в щелочных растворах с заданной мольной долей K_2O . Экспериментальные и расчётные результаты для первой из использованных методик позволяют установить существенные различия в подходе к состоянию равновесия сверху в преимущественно натриевых и преимущественно калиевых растворах, наряду с достаточно высокой интенсивностью процесса, обеспеченного наличием затравочного гидроксида алюминия, рисунки 5, 6. При этом за 24 часа гидролитического разложения раствора с $n_K = 0,75$ его состав оказывается заметно ближе к расчётной изотерме, чем раствор с $n_K = 0,25$, а в системе $K_2O-Al_2O_3-H_2O$ уже через 9 часов от начала процесса состав раствора достигает равновесных значений, рисунок 6. Последний факт может иметь объяснение только с позиций кинетических особенностей механизма подхода системы к состоянию равновесия из пересыщенных растворов и делает данную методику мало пригодной для ускоренного определения фазовых равновесий в преимущественно калиевых алюминатно-щелочных растворах.

В этой связи дальнейшие исследования фазовых равновесий и построение изотерм растворимости для частных разрезов системы $Na_2O-K_2O-Al_2O_3-H_2O$ выполнялись по методике подхода к состоянию равновесия снизу, т.е. путём изотермического растворения гидроксида алюминия в растворе с заданной концентрацией R_2O . Вводимое при этом условие $[R_2O]$

= $[\text{Na}_2\text{O}] + [\text{K}_2\text{O}]$, а также требование по величине мольной доли K_2O , обеспечивают получение экспериментальных данных для построения изотерм растворимости в заданном диапазоне концентраций щелочного компонента со средневзвешенной молекулярной массой M_R , определяющей частный разрез четырёхкомпонентной системы. Примеры кинетических кривых растворения гиббсита в растворе с расчётной концентрацией $\text{R}_2\text{O} = 80$ г/л и $n_K = 0,25 \div 0,75$ приведены на рисунке 7. Аналогичные кинетические кривые были получены для концентрации R_2O 60, 100 и 120 г/л, конкретное значение которой проверялось по результатам химического анализа. Обработка кинетических кривых для установления их асимптотического приближения, соответствующего предельной величине растворимости, выполнялась с использованием метода интерполяции Тиле на основе непрерывных дробей, а также решения уравнения Колмогорова-Ерофеева применительно к описанию экспериментально установленных кинетических зависимостей. Сопоставление расчётных и экспериментальных данных для фазовых равновесий при температуре 60 °С в этих частных разрезах позволяет говорить об их хорошей и даже высокой сходимости со среднеквадратичным отклонением от 0,1 до 5%, позволяющей рассчитывать на возможность эффективного использования расчётного метода применительно к иным температурам и частным разрезам данной четырёхкомпонентной системы.

Хорошо известно, что одним из наиболее чувствительных к изменению состава алюминатных растворов является процесс декомпозиции алюминатных растворов, основанный на гидролизе алюминатных ионов и массовой кристаллизации гидроксида алюминия. В этой связи существенный интерес представляет установление показателей его гидролитического осаждения из растворов с переменной мольной долей K_2O , которая для известных технологических процессов может изменяться в широком диапазоне величин.

Экспериментальное исследование процесса гидролиза выполнялось при постоянной температуре 60 °С применительно к разложению метастабильных алюминатных растворов однотипного состава с расчётной концентрацией Al_2O_3 120 г/л и

каустическим модулем исходного раствора $1,6 = (v_K + v_N)/(v_A)$, где v_A – число молей Al_2O_3 . Для этого по известной методике готовились концентрированные алюминатные растворы в системе $Na_2O-Al_2O_3-H_2O$ и $K_2O-Al_2O_3-H_2O$, с расчётным каустическим модулем 1,6 и обладающие необходимой метастабильной устойчивостью. В качестве исходных реагентов были использованы гидроксид натрия и калия марки ЧДА, заводской гидроксид алюминия с содержанием $SiO_2 < 0,013\%$; $Fe_2O_3 < 0,02\%$; $\Sigma(Na_2O+K_2O) < 0,26\%$. Тогда для приготовления разбавленного раствора с заданной мольной долей K_2O , необходимые объемы исходных концентрированных растворов определяются следующими соотношениями (17):

$$V_1A_1 + V_2A_2 = 120 V_3; \quad \frac{V_2K_2}{94} \left/ \left(\frac{V_1N_1}{62} + \frac{V_2K_2}{94} \right) \right. = n_K, \quad (17)$$

где V_1, V_2 – соответственно требуемые объемы алюминатных щелочных растворов, приготовленных в системе $Na_2O-Al_2O_3-H_2O$ и $K_2O-Al_2O_3-H_2O$, л;

N_1, K_2, A_1, A_2 – соответственно концентрации в них Na_2O, K_2O и Al_2O_3 , г/л;

V_3 – необходимое для выполнения исследований количество разбавленного алюминатного раствора, л;

120 – концентрация Al_2O_3 в этом растворе, г/л.

По отдельной методике выполнялась подготовка затравочного гидроксида алюминия, задача которой заключалась в обеспечении стабильности его физических характеристик, связанных с постоянством влажности, гранулометрического состава и морфологии, а его количество находилось на постоянном уровне и составляло 100 г/л алюминатного раствора. Продолжительность процесса декомпозиции составляла 24 часа, после чего твёрдые продукты гидролиза отфильтровывались, промывались и анализировались для определения фракционного состава и среднего медианного размера частиц. Показатели декомпозиции растворов с мольной долей K_2O : 0; 0,1; 0,25; 0,33; 0,5; 0,75 и 1,0 приведены на рисунке 8. При этом расчёт практической (η) и теоретической (η_T) степени разложения, а также степени разложения в % от теоретической величины ($\eta_{от}$), выполнялся по упрощённым формулам, не учитывающим частичное изменение объёма раствора в ходе процесса (18):

$$\eta = 100(A_0 - A_t)/A_0; \eta_t = 100(A_0 - [A_R])/A_0; \eta_{от} = 100\eta / \eta_t, (18)$$

где A_0 и A_t – концентрация Al_2O_3 по результатам аналитического контроля в нулевой момент времени и в момент отбора пробы, г/л;

$[A_R]$ – расчётная величина равновесной концентрации Al_2O_3 в растворах со средневзвешенной молекулярной массой щелочных металлов в пересчёте на оксиды M_R .

Полученные результаты не имеют простого физико-химического объяснения, так как нарушение монотонности показателей не имеет корреляции с такими свойствами растворов как их плотность и вязкость, которые характеризуются монотонным изменением свойств с изменением n_K , что в полной мере подчиняется принципу непрерывности при условии сохранения числа и природы фаз. Несущественным оказалось и изменение начальных величин абсолютного пересыщения и степени (коэффициента) пересыщения с изменением мольной доли K_2O , что позволяет предполагать их низкую значимость с позиций влияния на кинетику кристаллизации и интенсивность зародышеобразования, рис. 9. Таким образом, с наибольшей вероятностью нарушение монотонности изменения степени разложения алюминатных растворов от величины мольной доли K_2O может быть связано с механизмом процесса и его сменой в результате изменения ионного состава алюминатного раствора при переходе от системы $Na_2O-Al_2O_3-H_2O$ к $K_2O-Al_2O_3-H_2O$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация представляет собой законченную научно - квалификационную работу, в которой предлагается новое решение актуальной научной задачи - определение ионного состава и фазовых равновесий в системе $Na_2O-K_2O-Al_2O_3-H_2O$ для повышения фундаментальной обеспеченности технологических процессов комплексной переработки алюминиевого сырья с повышенным содержанием калия, их моделирования и создания цифровых двойников глинозёмного производства. Выполненные исследования позволяют сделать следующие основные выводы:

1. Установлено, что степень нелинейности изотерм растворимости в системе $Na_2O-Al_2O_3-H_2O$ является показателем усложнения ионного состава алюминатных растворов при участии димеров тетрагидроксикомплексов метаалюминат-ионов, что делает

возможным расчёт их ионного состава для изотермической модели при участии двух ионных форм алюминия.

2. Показано, что при участии димеров область существования соответствующих равновесий определяется построением изотерм растворимости в виде функции $[Al_2O_3] = f([Na_2O] - [Al_2O_3])$, и позволяет сузить диапазон высказанного модельного представления о совместном существовании мономеров, димеров и дегидратированных метаалюминат-ионов в системе $Na_2O-Al_2O_3-H_2O$.

3. Экспериментально установлено, что в преимущественно калиевых алюминатно-щелочных растворах, подход к состоянию равновесия имеет сложную кинетику и механизм, затрудняющие использование методики ускоренного определения равновесного состава растворов.

4. Применительно к методике, основанной на растворении гиббсита в ненасыщенных натриево-калиевых щелочных растворах, показана возможность результативного использования функций с асимптотическим приближением для установления предельной величины растворимости оксида алюминия.

5. Результаты экспериментального определения равновесных составов растворов при температуре $60\text{ }^{\circ}C$ в частных разрезах системы $Na_2O-K_2O-Al_2O_3-H_2O$ имеют хорошее и удовлетворительное совпадение с результатами расчётов на основе принципа аддитивности.

6. Установлено, что степень разложения алюминатных растворов в системе $Na_2O-K_2O-Al_2O_3-H_2O$ имеет нарушение в монотонности её изменения с возникновением особой точки при мольной доле K_2O равной 0,33, наличие которой можно объяснить сменой механизма процесса в связи с изменением ионного состава алюминатного раствора.

7. Полученные результаты позволяют выделить следующие основные задачи при проведении дальнейших исследований по теме диссертации:

- экспериментальную проверку гипотезы о возможности расчётного определения равновесного состава растворов в системе $Na_2O-K_2O-Al_2O_3-H_2O$ для широкого диапазона концентраций и температур,

- уточнение термодинамической модели для расчёта ионного состава алюминатных растворов при участии трёх ионных форм алюминия,

- создание верифицированной термодинамической модели фазовых равновесий в указанной системе и на этой основе разработка комплекса технологических решений для переработки ультракалиевого алюмосиликатного сырья.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикация в издании из Перечня ВАК:

1. Бричкин, В.Н. Термодинамическое моделирование ионных равновесий при участии гиббсита в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ / Бричкин В.Н., Федоров А.Т. // Цветные металлы. – 2022. – № 3. – С. 74-81.

Публикации в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus:

2. Sizyakov, V.M. Modern physicochemical equilibrium description in $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ system and its analogues / Sizyakov V.M., Litvinova T.E., Brichkin V.N., Fedorov A.T. // Journal of Mining Institute. – 2019. – Vol. 237. – P. 298-306.

3. Brichkin, V.N. Indicators and regularities of hydrolytic decomposition of metastable aluminate solutions in the $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ system / Brichkin V.N., Fedorov A.T. // Non-ferrous Metals. – 2021. – No. 2. – pp. 27-32.

Публикации в прочих изданиях:

4. Brichkin, V.N. Calculation of the ionic composition of aluminate solutions / Brichkin V.N., Litvinova T.E., Vasilyev V.V., Fedorov A.T. // TRAVAUX 48, Proceedings of the 37th International ICSOBA Conference. – 2019. – V. 44(48). – P. 359-364.

5. Федоров, А.Т. Определение равновесного состава алюминатных растворов в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ / Федоров А.Т., Бричкин В.Н. // Сборник докладов XII Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов», «Иркутский национальный исследовательский технический университет», Иркутск. – 2022.

Свидетельство:

6. Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ № 2022615014. Программа для расчёта ионного состава равновесных алюминатных растворов глинозёмного производства / В.Н. Бричкин, А.Т. Федоров, А.Т. Федоров. Опубл. 29.03.2022 г, Бюл. №4, заявитель: СПГУ.

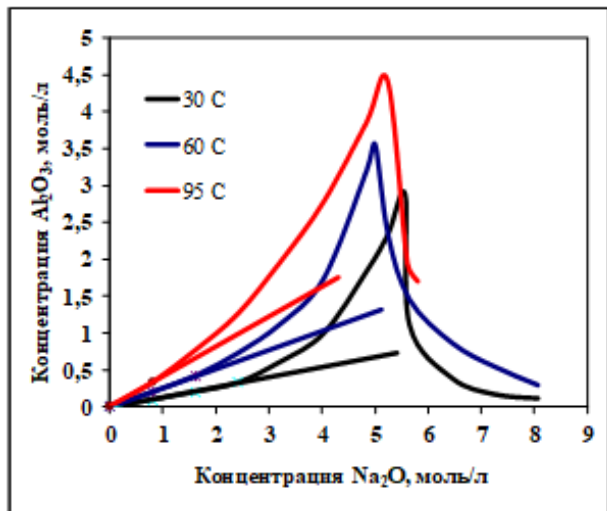


Рисунок 1 - Изотермы растворимости гидроксида алюминия при 30, 60 и 95°C.

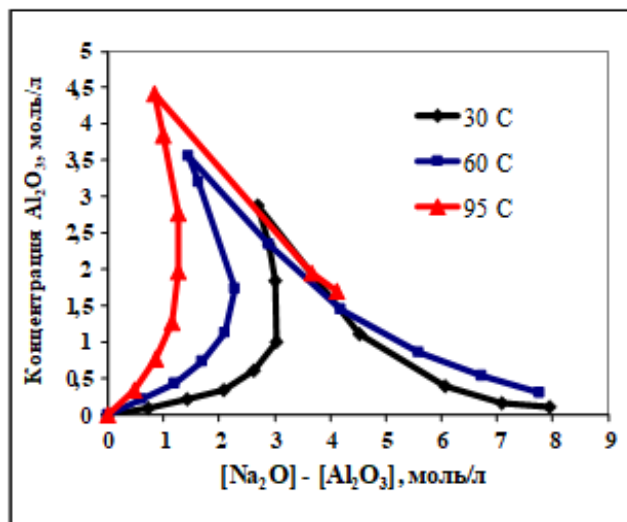


Рисунок 2 - Зависимость концентрации $[Al_2O_3]$ от разности концентраций $[Na_2O]$ и $[Al_2O_3]$ при 30, 60 и 95°C.

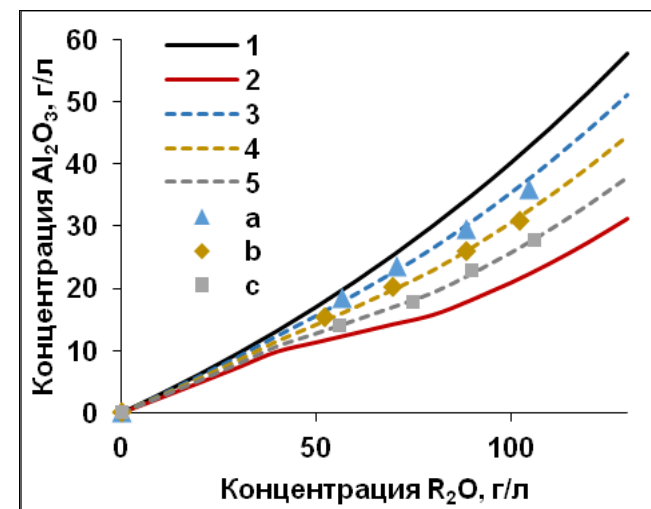


Рисунок 4 - Экспериментальные и расчётные данные о равновесных составах растворов при температуре 60 °С в системе $Na_2O-K_2O-Al_2O_3-H_2O$: 1 и 2 экспериментальные для $n_K = 0$ и 1,0; 3, 4 и 5 – расчётные данные для $n_K = 0,25; 0,5$ и $0,75$; a, b, c – экспериментальные данные соответственно для $n_K = 0,25; 0,5$ и $0,75$

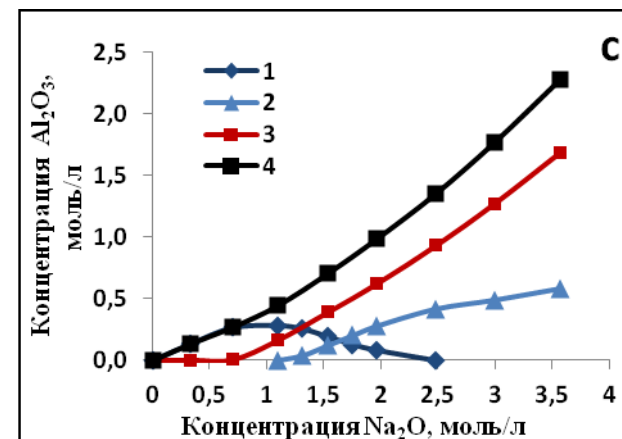
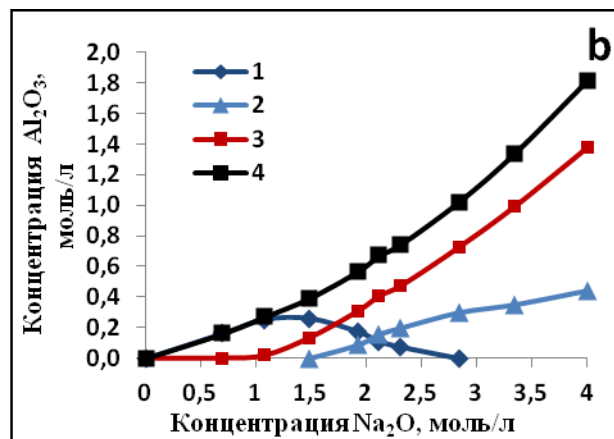
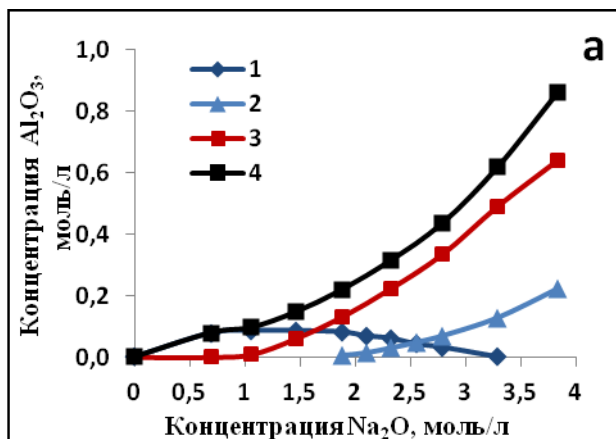


Рисунок 3 - Интерполяция зависимостей равновесной концентрации из области с двумя типами ионных равновесий на смежную область с тремя ионными равновесиями при температуре фазового равновесия 30°C (a), 60°C (b) и 95°C (c): 1 - $Al(OH)_4^-$; 2 - AlO_2^- ; 3 - $Al_2O(OH)_6^{2-}$; 4 - общая концентрация Al_2O_3

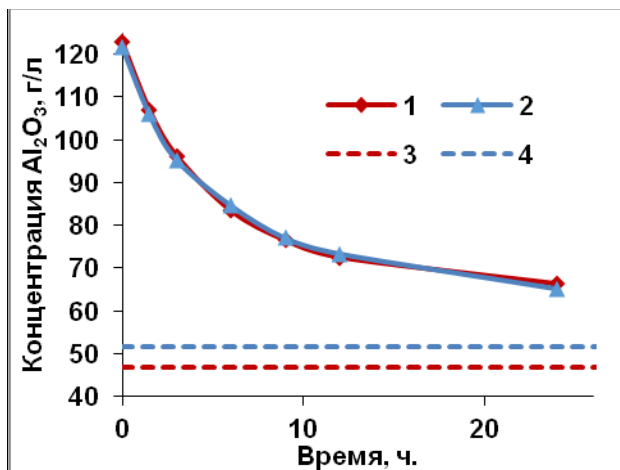


Рисунок 5 - Кинетика подхода к состоянию равновесия при температуре 60 °С преимущественно натриевой системы: 1 – для $n_K = 0$; 2 - для $n_K = 0,25$; 3 и 4 – соответственно равновесные составы

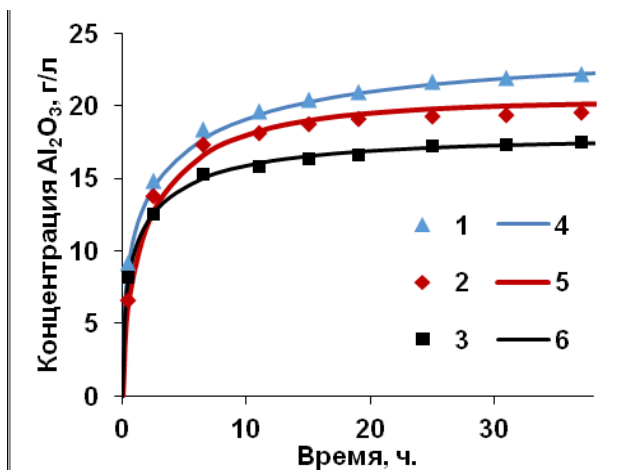


Рисунок 7 - Кинетика изотермического растворения гиббсита при температуре 60 °С в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ с расчётной концентрацией $\text{R}_2\text{O} = 80$ г/л: 1, 2 и 3 – экспериментальные данные соответственно для $n_K = 0,25$; 0,5 и 0,75; 4, 5 и 6 – соответствующие аппроксимирующие функции

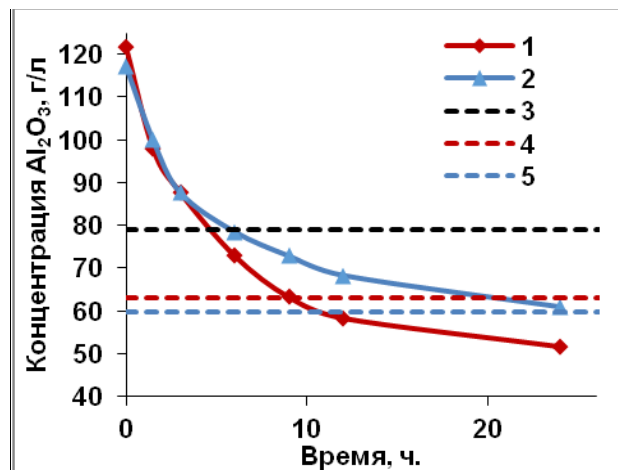


Рисунок 6 - Кинетика подхода к состоянию равновесия при температуре 60 °С преимущественно калиевой системы: 1 – для $n_K = 1$; 2 - для $n_K = 0,75$; 3 и 4 – соответственно равновесные составы по для $n_K = 1$; 5 - для $n_K = 0,75$

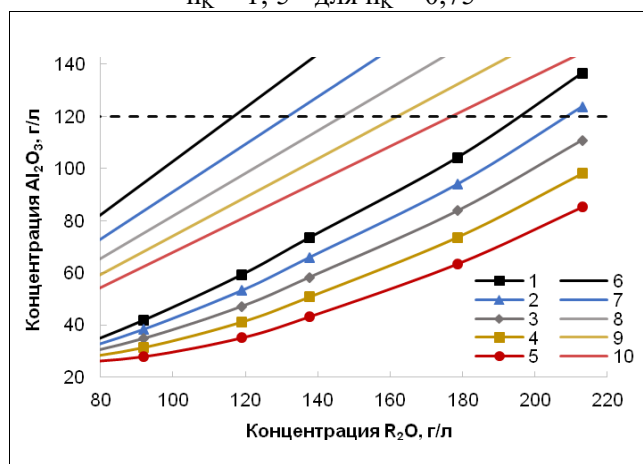


Рисунок 9 - Расчётные изотермы растворимости Al_2O_3 в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ при 60 °С (ряд 1 - 5) и составы алюминатных растворов с постоянным каустическим модулем 1,6 (ряд 6 - 10) в зависимости от мольной доли K_2O в растворе: ряд 1 и 6 ($n_K = 0$); ряд 2 и 7 ($n_K = 0,25$); ряд 3 и 8 ($n_K = 0,5$); ряд 4 и 9 ($n_K = 0,75$); ряд 5 и 10 ($n_K = 1$)

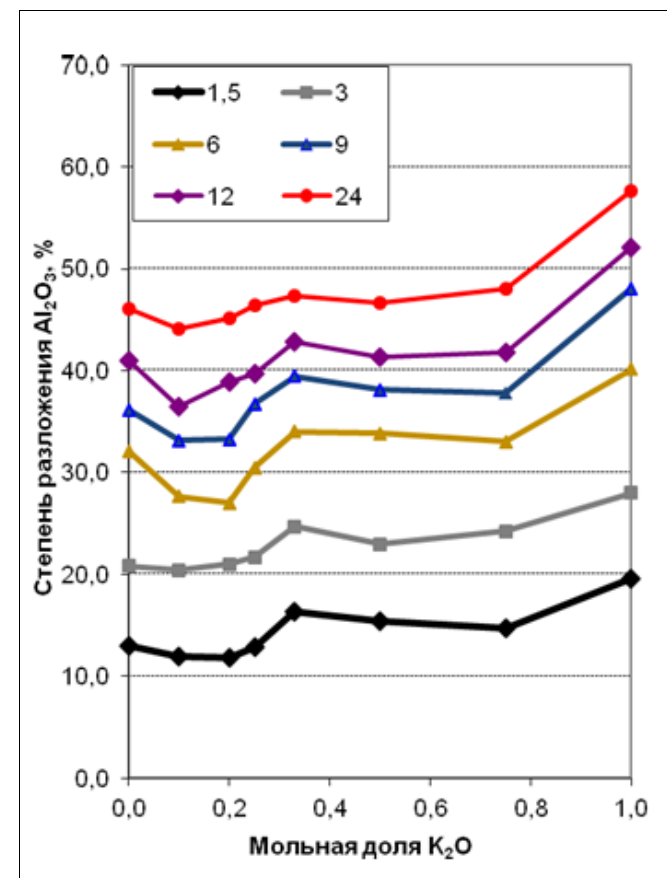


Рисунок 8 - Показатели гидролитического разложения алюминатных растворов в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ в зависимости от мольной доли K_2O для продолжительности процесса, указанной в легенде: 1,5; 3; 6; 9; 12 и 24 часа.