

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский горный университет»

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, доцент
Бричкин В.Н.

Санкт-Петербург – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1 АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ АЛЮМИНИЕВОГО СЫРЬЯ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ КАЛИЯ И ЕГО НАУЧНОЙ ОБЕСПЕЧЕННОСТИ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К СОЗДАНИЮ МОДЕЛЕЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И ЦИФРОВЫХ ДВОЙНИКОВ ПРЕДПРИЯТИЙ.....	12
1.1 Анализ известных технологических способов переработки калийсодержащего сырья для производства глинозёма и попутной продукции. Комплексная переработка нефелиновых руд и концентратов, лейцитов, алунитов, полевошпатовых пород и др.	12
1.2 Значение данных о фазовых равновесиях при участии водных растворов и их физико-химических свойствах в технологически значимых системах глиноземного производства.....	19
1.3 Выводы к первой главе.....	26
ГЛАВА 2 ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ ЕЁ ЧАСТНЫХ РАЗРЕЗАХ И БЛИЗКИХ АНАЛОГАХ.....	27
2.1 Фазовые равновесия в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ и их технологическое значение.....	35
2.2 Фазовые равновесия в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$, осложненные наличием анионов CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , оксалат-ион и др.	43
2.3 Анализ известных методов математического описания и моделирования фазовых равновесий применительно к технологическим системам глинозёмного производства.....	45
2.4 Статистическая обработка данных о фазовых равновесиях 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 и их обсуждение.....	48
2.5 Ионный состав и ионные равновесия в технологически значимой области 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 аналогах.....	53
2.6 Выводы ко второй главе.....	55
ГЛАВА 3 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИОННЫХ РАВНОВЕСИЙ ПРИ УЧАСТИИ ГИББСИТА 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 РАЗРЕЗОВ.....	56

3.1 Термодинамическое моделирование ионных равновесий при участии гиббсита в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$	56
3.2 Термодинамическое моделирование ионных равновесий при участии гиббсита в системе $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$	66
3.3 Термодинамическое моделирование ионных равновесий при участии гиббсита в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$	69
3.4 Выводы к третьей главе.....	74
ГЛАВА 4 РАСЧЕТ 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.....	75
4.1 Методика расчёта и экспериментального определения равновесного состава 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	76
4.2 Результаты экспериментального определения равновесного состава 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 и их обсуждение.....	82
4.3 Показатели и закономерности разложения метастабильных алюминатных растворов на затравке синтетического гиббсита в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$	87
4.4 Выводы к четвертой главе.....	95
ГЛАВА 5 ПРИНЦИПЫ 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.....	97
5.1 Принципы термодинамического моделирования фазовых равновесий в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$	98
5.2 Определение ионной силы и коэффициентов активности	99
5.3 Выводы к пятой главе.....	101
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	103
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	108
ПРИЛОЖЕНИЕ А Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ	127
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Код программы для ЭВМ	129

ПРИЛОЖЕНИЕ В	Справка об использовании результатов	
диссертации	135	

ВВЕДЕНИЕ

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, алуныты, 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 рихорритовых 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. Сажиним, 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 глинозёмного 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 глинозёмного 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 глинозёмного 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 $[Al_2O_3] = f([Na_2O, K_2O] - [Al_2O_3])$, и позволяет сузить диапазон высказанного модельного представления о совместном существовании мономеров, димеров и дегидратированных метаалюминат-ионов в системе $Na_2O-K_2O-Al_2O_3-H_2O$.

3. Установлено, что значение степени 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. 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 $Na_2O-K_2O-Al_2O_3-H_2O$ 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 $Na_2O-Al_2O_3-H_2O$ и $K_2O-Al_2O_3-H_2O$.

Теоретическая и практическая значимость работы:

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 $Na_2O-K_2O-Al_2O_3-H_2O$ 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 ультракалиевых полевошпатовых пород сынныритового месторождения в процессе деятельности ООО «Байкал Недра Гео», что подтверждается справкой об использовании результатов диссертации (Приложение В).

Методология и методы исследований.

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 доказываемая 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 (приложение А).

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.

ГЛАВА 1 АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ АЛЮМИНИЕВОГО СЫРЬЯ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ КАЛИЯ И ЕГО НАУЧНОЙ ОБЕСПЕЧЕННОСТИ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К СОЗДАНИЮ МОДЕЛЕЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И ЦИФРОВЫХ ДВОЙНИКОВ ПРЕДПРИЯТИЙ

Развитие алюминиевой промышленности в России неразрывно связано с отраслью глиноземного производства, которая в условиях трудной экономической ситуации может характеризоваться достаточно высокой неустойчивостью. Данное обстоятельство довольно ясно объясняется с позиций относительно низкой рентабельности этого значимого металлургического передела, который отличается высокой потребностью в качественном минеральном сырье, высокими материальными потоками, большой ресурсоемкостью, и, вследствие этого, значительной технологической консервативностью [51].

1.1 Анализ известных технологических способов переработки калийсодержащего сырья для производства глинозёма и попутной продукции. Комплексная переработка нефелиновых руд и концентратов, лейцитов, алунитов, полевошпатовых пород и др.

В связи с расширением сырьевой базы глиноземной промышленности за счет использования сырья низкого качества, проблема его количественного и качественного минералогического анализа становится актуальной. Это связано с тем, что материальный состав руды даже одного месторождения отличается содержанием основных минералов и примесных соединений.

Бокситы являются традиционным сырьем для получения оксида алюминия. Технологическая схема и технологический регламент переработки бокситов корректируются в зависимости от особенностей каждого отдельного месторождения. Кроме того, в процессах глиноземного

производства различные минералы железа, кремнезема, алюминия ведут себя по-разному.

В формировании продукционных свойств гидроксида алюминия одним из ключевых моментов является техника разложения алюминатных растворов. Выбор технологии разложения алюминатных растворов зависит от особенностей исходного алюминиевого сырья.

В мировой практике наибольшее распространение получили щелочные способы производства глинозема, а именно: способ спекания (термический), способ Байера (гидрохимический), а также последовательные и параллельные версии метода Байера – спекание (комбинированный) [61].

Производственная схема Николаевского глиноземного завода является полным аналогом технологии способа Байера [2, 65], ключевым элементом которой является обратимая химическая реакция (1.1):



Недостатком переработки по методу Байера является высокая зависимость от характеристик исходного сырья, а именно от показателя кремниевого модуля, так как при выщелачивании высококремнистых бокситов увеличиваются потери щелочи и алюминия за счет образования твердого гидроалюмосиликата натрия (ГАСН).

По оценке некоторых экспертов, разработка отечественных месторождений бокситов Северной Онеги и Среднего Тимана [24] и бокситового месторождения штата Гуджарат (Индия) станет наиболее перспективной [91].

Развитие минеральной базы традиционных районов в первую очередь связано с проблемами переработки низкокачественных бокситов [120, 66, 93, 38, 69]. Значительное увеличение качества бокситов может быть достигнуто за счет подготовительной химической обработки руды, но, к сожалению, в текущих обстоятельствах предлагаемые способы химического кондиционирования обладают достаточно низкой окупаемостью [91]. Отдельным видом низкокачественного сырья могут считаться материалы

техногенного происхождения. Даже при учете сложностей, возникающих при использовании материалов техногенного происхождения, внедрение их в переработку позволит не только расширить сырьевую базу, но и решить актуальные экологические проблемы [135, 123, 62].

Для получения глинозема при переработке нефелиновых руд и бокситов с высоким содержанием кремния ($> 6-8 \% \text{SiO}_2$) с кремниевым модулем менее 5-7, применяют способ спекания. При высоких температурах бокситы спекают с содой и известняком, и, при последующем выщелачивании полученного спека, получают твердые алюминаты натрия [125, 1].

Себестоимость одной тонны глинозема при использовании этого способа максимальна, так как способ требует большого расхода топлива и электроэнергии, осуществляется при высоких производственных затратах, а также сопровождается значительным негативным воздействием на экологию [80].

В настоящее время переработка бокситов методом спекания широко применяется в сочетании со способом Байера, но как самостоятельный способ переработки он имеет ограниченное применение. Комбинированный щелочной метод осуществляется по двум вариантам – последовательному и параллельному [70, 85].

Под руководством проф. Пономарева В.Д. и проф. Сажина В.С. для переработки низкокачественного бокситового сырья, был разработан гидрохимический способ (Пономарева-Сажина) [104, 96]. Суть способа заключается в замене операции спекания красного шлама на процесс его гидрохимического выщелачивания при температуре примерно $280\div 300^\circ\text{C}$.

Также, для переработки бокситов с высоким содержанием кремнезема, в СССР был разработан комбинированный гидрощелочной способ, состоящий из двух ветвей. В первой ветви выщелачивание боксита происходит по способу Байера, при котором используют около половины алюминатного раствора второй (шламовой) ветви с каустическим модулем

около 13. Для извлечения глинозема и каустика промытый красный шлам выщелачивают в автоклавах маточным раствором от кристаллизации алюмината натрия, который при $\alpha_k = 30 \div 35$ содержит около 500 г/л Na_2O_k . При этом, гидроалюмосиликат натрия разлагается, и, в виде алюмината натрия, глинозем переходит в раствор. Таким образом, кремнезем в виде натриево-кальциевого гидросиликата остается в осадке. После этого алюминатный раствор фильтруют, отделяя от твердой фазы. Получившийся раствор разделяют на две части. Первую часть направляют на выщелачивание боксита, а вторая поступает на операцию обескремнивания, после которой выделяют гидроксид алюминия. В сравнении со способом спекания при гидрохимическом способе сокращается расход известняка и исключается процесс спекания. Этот способ имеет следующие недостатки: высокий расход пара на выпарку, сложность достижения необходимой высокой концентрации при упаривании и достаточно большой оборот щелочи.

Существует способ Байера с предварительным химическим обогащением. Он был предложен для переработки высококремнистых бокситов. Основной операцией этого метода является предварительный обжиг боксита при $900 \div 1000^\circ\text{C}$. Далее, обожженный боксит обрабатывают оборотным раствором щелочи при атмосферном давлении, в результате чего до 70 % SiO_2 переходит из боксита в раствор в виде силиката натрия. Щелочь из кремнещелочного раствора восстанавливают и возвращают на операцию обескремнивания обожженного боксита, а обработанный боксит отделяется и поступает на переработку по способу Байера [2].

При переработке высококремнистого алюминиевого сырья гидрогранатовая технологии переработки бокситового сырья позволяет значительно уменьшить потребление энергоресурсов за счёт упразднения пирометаллургических процессов [81]. Основой этого метода является перевод активной двуокиси кремния, которая находится в боксите, в пассивную форму, в виде гидрогранатовых соединений, содержащих в

составе железо - $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [82]. Технология переработки бокситов с получением гидрограната направлена на использование бокситов низкого качества с широким интервалом содержания SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 .

Процесс декомпозиции является ключевым этапом при производстве глинозема, так как во время процесса происходит осаждение $\text{Al}(\text{OH})_3$ из пересыщенных алюминатных растворов на оборотной затравке гидроксида алюминия [100, 102, 35, 126, 6].

В работах ИМЕТ РАН изучаются возможности разработки технологии производства деформируемых полуфабрикатов из сплавов на основе высококремнистого силумина, сырьем для производства которого являются высокоглиноземистые алюмосиликаты – кианиты [34]. В настоящее время возрастает интерес к электротермическому способу переработки низко модульных алюмосиликатов с получением алюминиево-кремниевых сплавов [89, 27].

Наиболее эффективная переработка алюмосиликатов на глинозем осуществляется по технологии комплексной переработки сухим щелочным способом, позволяющей получить ценные соединения в виде попутной продукции [42, 3, 109].

Также, для переработки низкокачественного алюминиевого сырья применяются кислотные методы, основным преимуществом которых является ориентированность на переработку алюминиевого сырья с повышенным содержанием кремния.

Подавляющее количество публикаций относится к разработке сернокислотных и азотнокислотных способов переработки нефелинов, алунитов и каолиновых глин. Основные решаемые задачи включали оптимизацию выщелачивания исходного сырья, очистку растворов от двух и трёх валентных форм железа, регенерацию кислоты, производство попутной продукции и её использование в народном хозяйстве. Отдельные публикации по совершенствованию кислотных технологий относятся ко второй половине 90-ых годов и прослеживаются на протяжении последних десяти лет.

Отличительная особенность этих публикаций связана с представлением исследований по комплексной переработке низкокачественного сырья, включающей дополнительное извлечение редких металлов (Sc, Ga и др.) и расширение ассортимента производимой продукции.

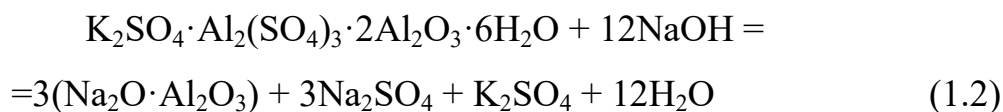
Серноокислотная технология наиболее полно обоснована В.С. Сажиним, А.К. Запольским и Ю.А. Лайнером [56, 36]. Азотнокислотный способ переработки алюмосиликатного сырья, сохраняя все основные достоинства кислотных технологий, позволяет обеспечить высокоэффективную регенерацию кислоты и выпуск широкого ассортимента продуктов [67, 59].

К щелочным алюмосиликатам относятся нефелины, нефелиновые сиениты, лейциты, сынныриты, болгариты, различные полевые шпаты и другие аналогичные типы руд. Щелочные алюмосиликаты имеют общую формулу $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2-6)\text{SiO}_2$ и достаточно широко распространены в земной коре [47, 113].

В настоящее время экономический интерес для России представляют нефелины, которые играют большую роль в сырьевом балансе отечественной алюминиевой промышленности. В то время как мировая алюминиевая промышленность полностью базируется на использовании высококачественных бокситов, перерабатываемых наиболее простым и экономичным способом Байера, в нашей стране из-за ограниченных запасов байеровских бокситов доля глинозема, производимого из небокситового сырья – нефелинов – составляет 40 % [115].

Алунитовые руды представляют собой породу, в которой содержится 25-70% минерала алунита $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а остальные 30-75% делят между собой кварц, каолинит, диккит, диаспор, серицит, барит, окислы железа и др. Алунит является калиевой солью, содержащей 37% Al_2O_3 , 38,6% SO_3 , 11,4% K_2O и 13% H_2O , в которой примесь Na_2O , представленная в алунитовой породе в виде натроалунита, изоморфно замещает K_2O в основном минерале.

Алунит легко растворяется в растворах гидроксида натрия или калия, даже при низких температурах. Растворение осуществляется по реакции (1.2):



При этом в раствор переходит вся окись алюминия в виде алюмината натрия, также, как и сульфаты щелочных металлов.

Реакция (1.2) легла в основу предложенного С.П. Камецким способа переработки алунитовой руды «Минерал». Однако процесс выщелачивания сырой алунитовой породы раствором каустической щелочи малоэффективен вследствие перевода значительного количества дорогостоящего каустика в малоценный сульфат натрия. Отсюда следует, что если из алунитовой руды удалить основное количество SO_3 , связанного с сульфатом алюминия, то в щелочной раствор можно переводить только окись алюминия и сульфат калия. Такой процесс был предложен Лабутиным и был назван восстановительно-щелочным. Способ «Минерал» состоит из двух ветвей: первая – простое производство глинозема из алунитовой породы, вторая – возврат щелочи и получение побочных продуктов. Основной недостаток такого способа – превращение едкой щелочи в сульфат, а регенерация каустической щелочи из сульфатов довольно затратный процесс.

Алунит почти не взаимодействует с растворами аммиака и серной, соляной и азотной кислотами, но при обжиге (500-600 °С) алунит легко растворяется в аммиаке и минеральных кислотах. Реакция разложения алунита в растворах NH_4OH легла в основу аммиачного способа переработки алунитов, предложенного Лабутиным и Наумчиком [52]. Нерастворимый осадок после аммиачного выщелачивания обожженной алунитовой руды выщелачивается каустической щелочью с получением алюминатного раствора. Достоинства аммиачно-щелочного способа: 1) для высокого извлечения K_2O , SO_3 и Al_2O_3 достаточен новый помол (до 0,2-0,3 мм); 2) сульфатная сера породы переходит в состав ценного побочного продукта; 3)

возможно быстрое выщелачивание шлама в простых реакторах при выходе глинозема до 95%; 4) небольшие потери едкой щелочи: меньше 100 кг на тонну Al_2O_3 . Ограниченность применения данного способа является его основным недостатком. Реакция растворения обожженного алунита в серной кислоте легла в основу способов получения квасцов, сернокислого алюминия и глинозема.

Восстановительная технология переработки алунитов разработана в ВАМИ, и заключается в получении глиноземистого концентрата, удобного для переработки наиболее простым способом Байера. По восстановительному способу исходную алунитовую руду дробят и подвергают сухому размолу в мелкодисперсный порошок. Затем измельченную руду подают в печь кипящего слоя для окислительного обжига, при котором происходит дегидратация алунита. Далее обожженная дегидратированная руда поступает во второй аппарат кипящего слоя, в котором подвергается восстановительному обжигу при 520-560°C, целью которого является обеспечение максимальной степени разложения сульфата алюминия и отгонка SO_2 при сохранении высокой активности глинозема. В качестве восстановителя применяют керосин, природный газ, пары элементарной серы и др. При переработке алунитовой породы по восстановительному способу теряется много едкой щелочи из-за образования сульфатов натрия и калия, а также алюмосиликата натрия [53].

1.2 Значение данных о фазовых равновесиях при участии водных растворов и их физико-химических свойствах в технологически значимых системах глиноземного производства

Значительное число исследований связано с поиском оптимального режима интенсификации и увеличению степени разложения алюминатных растворов глиноземного производства [110, 9].

Полнота выделения гидроксида алюминия и интенсивность процесса определяется температурным режимом передела. Скорость разложения

пересыщенных алюминатных растворов растёт при уменьшении температуры. Для получения требуемого фракционного состава глинозема пересыщенные растворы охлаждают до 45 – 50 °С [179, 166, 139].

Также на производственные характеристики глинозема оказывает влияние наличие примесей, таких как органические соединения и сода, вязкость алюминатного раствора, размер частиц затравочного материала, наличие химических добавок в затравке и др. [12, 168, 48, 98, 19, 92, 136].

Оптимальные параметры аппаратного оформления, режима работы оборудования и последовательности технологических операций могут значительно повысить показатели выделения гидроксида алюминия из растворов глиноземного производства. В тоже время, автоматизированное управление технологическими процессами не только достичь значительного экономического эффекта, но и повысить качество конечных и оборотных продуктов [101, 58, 25, 14, 153].

Целью совершенствование процессов глиноземного производства является повышение качества конечных и промежуточных продуктов, таких как гидроксид алюминия, глинозем, содопродуктов, каустика и других попутных продуктов. В настоящее время ведется разработка технологий производства глинозема, позволяющая получить продукты с заданными физико-химическими свойствами, таких как химический и фазовый состав, гранулометрический состав, пористость и удельная поверхность [4, 111, 87, 31, 122, 112, 15, 94, 119, 106, 49, 32, 50].

Одним из проблемных вопросов современной теории алюминатных растворов остаётся вопрос их ионного состава, который постепенно приобретает всё более законченные формы в связи с систематическими исследованиями в данной области. Необходимость понимания ионного состава алюминатных растворов, в первую очередь, продиктована потребностями глинозёмного производства в современных физико-химических моделях, способных с высокой степенью достоверности

описывать технологические среды и показатели производственных процессов в системах автоматизировано управления.

Современными физико-химическими методами анализа (ЯМР, СКР, ИКС, УФ) было доказано образование гидратированных мономеров $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ и димеров $[\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6]^{2-}$ метаалюминат-иона, а также определена область их существования, что заметно проясняет ионную природу алюминатных растворов, но не позволяет установить концентрацию этих ионов. В последующих исследованиях было показано, что при увеличении концентрации щелочи и концентрации алюминия в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ происходит последовательная дегидратация гидроксокомплексов алюминия с образованием метаалюминат-иона $[\text{AlO}_2]^-$ в растворах, содержащих не менее 5 моль/кг щёлочи и не менее 1 моль/кг алюминия по схеме (1.3) [172]:



В целом, подобная схема характерна и для системы $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$, а также сохраняет свои основные закономерности в присутствии примеси кремния [114]. В тоже время для технологически значимой области системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ большинство исследователей отмечают наличие двух форм комплексных анионов алюминия, существующих в виде гидратированных мономеров и димеров метаалюминат-иона, концентрации которых не определены до настоящего времени, что представляет известную проблему при создании и практическом использовании физико-химических моделей равновесных растворов.

Для математического моделирования процесса декомпозиции алюминатного раствора наиболее часто используется метод популяционного баланса [167], который описывает «жизненный цикл» популяции кристаллов. Данный метод позволяет рассчитать размер и количество частиц в определенный момент времени, при помощи характеристического уравнения, имеющем следующий вид (1.4):

$$\frac{\partial n(d_p, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial d_p} [G(d_p) \cdot n(d_p, t)] + \frac{\partial}{\partial d_p} [W(d_p) \cdot n(dp, t)] + (A^+ - A^-) + (B^+ - B^-) + (C^+ - C^-) + (N^+ - N^-), \quad (1.4)$$

при $n(d_p, t) = n_0(d_p, t); n(0, t) = 0$

В правой части уравнения (1.4) находятся слагаемые, учитывающие индивидуальный вклад процессов послыонного роста, агломерации и зародышеобразования, где (1.5, 1.6, 1.7)

линейная скорость роста частиц –

$$G = k_{g,0} \exp\left(-\frac{E_{a,g}}{RT}\right) \cdot \left(\frac{A - A_{eq}}{C}\right)^2 \cdot S, \quad (1.5)$$

скорость агломерации –

$$(A^+ - A^-) = \frac{1}{2} \int_0^v \beta(t, v-u, u) \cdot n(t, v-u) \cdot n(t, u) du - n(t, v) \int_0^\infty \beta(t, v, u) \cdot n(t, u) du, \quad (1.6)$$

скорость вторичного зародышеобразования –

$$(C^+ - C^-) = k_{n,0} \exp\left(-\frac{E_{a,n}}{RT}\right) \cdot S \text{ при } v = 0. \quad (1.7)$$

Способность частиц к агломерации по наблюдениям ряда исследователей, зависит от температуры процесса и скорости агитации, и может быть выражена формулой (1.8):

$$\beta(t, v, u) = \frac{G(d_p) \cdot D_{ij}^3}{\beta_1 D_{ij} + \beta_4 D_{ij}^4} \quad (1.8)$$

где β_1 и β_4 – настраиваемые коэффициенты, зависящие от гидродинамики аппарата и температуры;

$D_{ij} = (d_{p,i} + d_{p,j})$ – суммарный размер частицы i и j [150].

Устойчивость алюминатных растворов представляет собой одно из физико-химических свойств, которое делает технически возможным промышленную реализацию способа Байера и других щелочных способов получения глинозёма. Оценка устойчивости алюминатных растворов может осуществляться при помощи линий изокаустического состава, рисунок 1.1.

Из теории кристаллизации вытекает другая возможность оценки устойчивости пересыщенных растворов, основанная на определении длительности индукционного периода [128, 18]. Также, основываясь на теории Фольмера-Гиббса, М.Л. Чепелевецкий установил связь между длительностью индукционного периода и ведущими параметрами состояния неравновесной системы, что позволило количественно оценить устойчивость неравновесных систем.

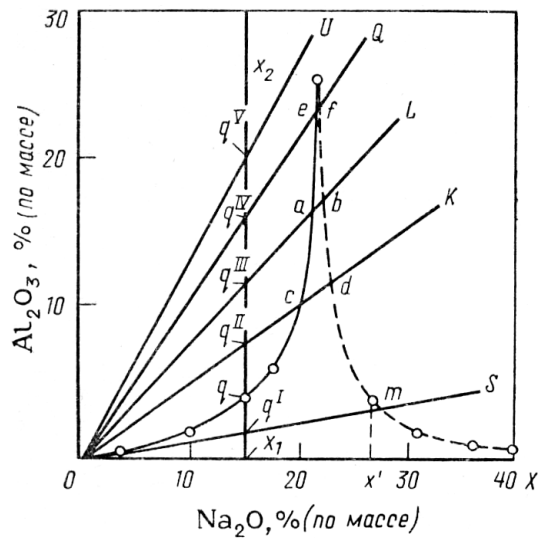


Рисунок 1.1 - Изотермы равновесия и изоакустические линии алюминатных растворов.

В предположении постоянства скорости образования зародышей и линейной скорости их роста в индукционном периоде, зависимость линейных размеров кристаллического зародыша от времени должна выражаться соотношением (1.9):

$$l = \lambda \tau, \quad (1.9)$$

где l – линейный размер кристаллической частицы;

λ – линейная скорость роста;

τ – время.

Тогда объём отдельного кристаллического зародыша определяется уравнением (1.10):

$$v = k\lambda^3 \tau^3, \quad (1.10)$$

где k – коэффициент формы кристалла.

Согласно уравнениям (1.9) и (1.10), приращение общего объема образующихся зародышей, определяется зависимостью (1.11):

$$dv = dnk\lambda^3\tau^3, \quad (1.11)$$

где приращение числа кристаллических зародышей связано с интенсивностью их образования следующим соотношением (1.12):

$$I = \frac{dn}{dt} \frac{1}{V_k}, \quad (1.12)$$

где I – интенсивность (скорость) образования зародышей;

n – число зародышей;

V_k – общий объем кристаллообразующей среды.

С учетом уравнения (1.11) и (1.12) приращение массы частиц составит (1.13):

$$dm = \rho dv = I\rho V_k k\lambda^3\tau^3 d\tau, \quad (1.13)$$

где ρ – плотность кристаллической фазы.

Интегрирование уравнения (1.13) во временном интервале от $\tau = 0$ до $\tau = \tau_i$, позволяет получить следующее выражение, включающее величину длительности индукционного периода (1.14):

$$m = \int_0^{\tau_i} I\rho V_k k\lambda^3\tau^3 d\tau, \text{ откуда } m_i = \frac{1}{4} I\rho V_k k\lambda^3\tau_i^4, \quad (1.14)$$

где m_i – масса частиц, образующихся за время индукционного периода – τ_i .

Логарифмирование уравнения (1.14) приводит к следующему выражению (1.15):

$$\ln m_i = \ln k + \ln V_k + \ln \rho + \ln I + 3\ln \lambda + 4\ln \tau_i. \quad (1.15)$$

С учетом того, что $\lambda \ll I$, пренебрегаем этим слагаемым. Тогда уравнение (1.15) приводится к виду (1.16):

$$\ln \tau_i = \frac{1}{4} \ln \frac{m_i}{k\rho V_k} - \frac{1}{4} \ln I \quad (1.16)$$

Термодинамическая теория Фольмера-Гиббса позволяет определить интенсивность зародышеобразования как функцию движущих сил этого процесса, представляющих собой разницу химических потенциалов системы и работу образования поверхности раздела фаз. Тогда интенсивность образования трехмерного зародыша определяется уравнением (1.17):

$$I = K e^{-\frac{k\sigma^3 M^2}{\rho^2 R^3 T^3 \ln^2 \frac{C}{C_0}}} \quad (1.17)$$

После логарифмирования уравнение (1.17) примет вид (1.18):

$$\ln I = \ln K - \frac{k\sigma^3 M^2}{\rho^2 R^3 T^3 \ln^2 \frac{C}{C_0}} \quad (1.18)$$

Подстановка выражения для $\ln I$ в уравнение (1.18) позволяет установить зависимость продолжительности индукционного периода от коэффициента пересыщения кристаллообразующей среды $\gamma = \frac{C}{C_0}$ (1.19):

$$\ln \tau_i = \frac{1}{4} \ln \frac{m_i}{K k \rho V_k} + \frac{1}{4} \frac{k\sigma^3 M^2}{\rho^2 R^3 T^3 \ln^2 \gamma} \quad (1.19)$$

Объединяя постоянные величины для кристаллизации индивидуального компонента при заданной температуре, получаем следующее выражение (1.20):

$$\ln \tau_i = \frac{1}{4} \ln \frac{m_i}{K k \rho V_k} + \frac{A' \sigma^3}{\ln^2 \gamma}, \quad (1.20)$$

где A' – объединённая константа.

Из уравнения (1.20) вытекает возможность оценки относительного изменения продолжительности индукционного периода в зависимости от коэффициента пересыщения (1.21):

$$\ln \tau_{i,1} - \ln \tau_{i,2} = A' \left(\frac{\sigma_1^3}{\ln^2 \gamma_1} - \frac{\sigma_2^3}{\ln^2 \gamma_2} \right) \text{ или } \ln \frac{\tau_{i,1}}{\tau_{i,2}} = A' \left(\frac{\sigma_1^3}{\ln^2 \gamma_1} - \frac{\sigma_2^3}{\ln^2 \gamma_2} \right), \quad (1.21)$$

где цифровые индексы относятся к двум состояниям пересыщенного раствора.

Принимая во внимание взаимосвязь коэффициента поверхностного натяжения и коэффициента вязкости кристаллообразующей среды, уравнения (1.20) и (1.21) запишутся в виде (1.22, 1.23) [75]:

$$\frac{1}{A} \ln \tau_i - \text{const} = \frac{\eta^3}{\ln^2 \gamma}; \quad (1.22)$$

$$\ln \frac{\tau_{i,1}}{\tau_{i,2}} = A \left(\frac{\eta_1^3}{\ln^2 \gamma_1} - \frac{\eta_2^3}{\ln^2 \gamma_2} \right), \quad (1.23)$$

где A - объединённая константа, учитывающая связь поверхностного натяжения и коэффициента вязкости раствора.

Уравнения (1.22) и (1.23) включают измеряемые величины, относящиеся только к характеристикам кристаллообразующей среды, что делает их применимыми для проведения вычислений, а сами уравнения для количественной оценки устойчивости пересыщенных растворов.

1.3 Выводы к первой главе

По результатам проведённого анализа можно сделать следующие выводы:

1. существует необходимость в разработке технологий переработки алюминийсодержащего сырья с повышенным содержанием калия для достижения максимально доступного выхода продукционного гидроксида алюминия.

2. требуется формирование экспериментальной базы данных о состоянии системы $K_2O-Na_2O-Al_2O_3-H_2O-An^{n+}$, описание её физических и физико-химических свойств, создание термодинамической модели равновесия в системе, математическое описание физических и физико-химических характеристик растворов для технологически значимой области данной системы и её частных разрезов;

3. необходимо достоверное описание зависимости ионного состава системы $K_2O-Na_2O-Al_2O_3-H_2O-An^{n+}$ от параметров состояния для технологически значимой области составов и её частных разрезов.

ГЛАВА 2 ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Na₂O–K₂O–Al₂O₃–H₂O ЕЁ ЧАСТНЫХ РАЗРЕЗАХ И БЛИЗКИХ АНАЛОГАХ

Определенные различия в поведении отдельных натриевых и калиевых соединений обусловлены прежде всего химическими свойствами ионов и атомов натрия и калия.

Целый ряд свойств ионов натрия и калия связан с величинами их радиусов и объемов. Так, способность к гидратации иона натрия, имеющего меньший радиус, больше, чем у иона калия [44]. Находящиеся в растворе щелочные ионы по-разному изменяют структуру окружающих их молекул воды. Ион натрия способствует упрочнению связей между молекулами воды в гидратной оболочке — упорядочению структуры воды вблизи иона и уменьшению подвижности ближайших молекул воды, а ион калия — ослаблению указанных связей, разрыхлению структуры воды, увеличению трансляционного движения окружающих ион водных молекул [105]. При этом энергия активации выхода молекулы воды из гидратных оболочек ионов натрия и калия различна. Если энергетическую характеристику ближней гидратации иона обозначить ΔE , то для Na⁺ она равна (+14), а для K (-0,36) ккал/г-ион [29]. Молекула воды в растворе способна приблизиться к иону натрия на более близкое расстояние, чем к иону калия, поскольку радиус в сольватах иона натрия 1,72 Å, а иона калия 2,2 Å [129]. Объемы гидратированных ионов натрия и калия при бесконечном разбавлении при температуре 25° соответственно равны 134,45 и 142,55 Å [17].

Благодаря различной степени гидратированности подвижность и проводимость иона натрия в растворе при обычных температурах меньше, чем иона калия, имеющего больший радиус. Так, эквивалентная электропроводность в воде при температурах 25, 45 и 100° ионов натрия равна 50,1; 73,7 и 145,0 ом⁻¹·см²/Г-экв, а ионов калия соответственно 73,5; 103,4 и 195,0 ом⁻¹·см²/Г-экв [99]. Разные величины ионных радиусов обуславливают большую энергию решетки и меньшую «ионность»

(потенциал ионизации иона натрия больше, чем иона калия) и растворимость натриевых соединений, чем калиевых [137]. С увеличением температуры указанные свойства натриевых соединений изменяются в значительно меньшей степени, чем калиевых соединений.

Атомы натрия и калия имеют в основном состоянии разные электронные конфигурации: $1s^2. 2s^2.2p^6.3s^1$ (для натрия) и $1s^2.2s^2.2p^6.3s^2.3p^6.4s^1$ (для калия) и разные уровни энергии. Атомные радиусы натрия и калия (при координации 12) соответственно равны 1,89 и 2,36 Å, а атомные объемы ($4,189 \text{ r}^3$) — 28,3 и 55,1 Å. Электроотрицательность, т.е. относительная способность атомов в молекуле притягивать электроны, атома натрия (0,93-1,01) экв/г-ат больше, чем атома калия (0,82—0,91) экв/г-ат [141, 30]. Поскольку ядро атома натрия по сравнению с атомом калия слабее экранировано, минимальная энергия, необходимая для полного отрыва наименее прочно удерживаемого атомом электрона и перевода его в состояние положительного иона (первый потенциал ионизации), для натрия (5,138 эв) больше, чем для калия (4,399 эв). Второй, третий и т.д. потенциалы ионизации, соответствующие удалению электронов уже от однозарядного, двухзарядного и т. д. положительных ионов, для натрия также имеют большие значения, чем для калия. Следовательно, ионы натрия химически менее активны, чем ионы калия, и аналогичные реакции с участием натриевых ионов проходят менее интенсивно, чем с участием калиевых ионов [138]. Сопоставление таких свойств атомов натрия и калия, как величина ионного потенциала (соответственно 1,03 и 0,75), координационные числа в некоторых соединениях (6 и 8), а следовательно, и усилия валентных связей в водных растворах таких соединений, величины рН в них и др. приводят к выводу о меньшей «щелочности» натрия, чем калия. Для натрия характерно взаимодействие с менее сильной кислотой, чем для калия [137].

Межатомное расстояние в молекуле натрия (3.078 Å) меньше, а энергия связи (17,3 ккал/моль) больше, чем в молекуле калия (соответственно 3,923 Å и 11,8 ккал/моль [30]).

В силу значительной разницы в величинах потенциалов ионизации и ионных радиусов натрия и калия их соединения не изоморфны. В составе минералов натрий легко ассоциируется с кальцием, а калий—с барием, стронцием, магнием [137].

Приведенные выше свойства ионов и атомов натрия и калия определяют различия в свойствах их химических соединений (гидроокисей, карбонатов, бикарбонатов, силикатов, алюминатов).

Энергии кристаллических решеток молекул NaOH и KOH равняются соответственно 221,9 и 192,0 ккал/моль [88], а теплоты растворения этих молекул в воде при 18° соответствуют 10,1 и 12,8 ккал/моль [95]. При низких температурах (0°-40°) растворимость KOH в воде больше, чем NaOH. Так, растворимость KOH в 100г воды при 0 и 20° составляет 97 и 112 г, а NaOH соответственно 42 и 109 г. С повышением температуры выше 50° растворимость KOH становится меньше, чем NaOH: растворимость KOH в 100 г воды при 100° равна 178 г, а NaOH - 347 г.

Физико-химические свойства водных растворов NaOH и KOH существенно отличаются. Давление водяных паров над растворами NaOH в основном меньше, чем над растворами KOH, особенно при низких температурах и для концентрированных растворов, что обусловлено, по-видимому, большей активностью воды в растворах NaOH, чем в растворах KOH. Различную активность воды в щелочных растворах низких концентраций можно объяснить ростом чисел гидратации, а в растворах умеренных и высоких концентраций - значительным уменьшением ассоциации ионов от натрия к калию, поскольку уменьшение радиуса щелочных ионов в растворах приводит к увеличению сил межъионного взаимодействия [76].

Исходя из данных активности воды в щелочных растворах, была рассчитана активность растворенного в них вещества. Коэффициент активности электролита в растворах NaOH примерно на порядок меньше, чем в растворах KOH, а следовательно, химическая активность натриевых растворов меньше калиевых растворов, что, по-видимому, связано с большей ассоциацией ионов в натриевых растворах [78].

Сравнивая парциальные и кажущиеся мольные объемы для растворов NaOH и KOH, можно заметить, что сжатие в растворах NaOH при всех температурах больше, чем в растворах KOH, благодаря тому, что ионы натрия обладают большим электрострикционным действием, чем ионы калия. Так, парциальный мольный объем иона натрия в водном растворе при 25° равен $-1,6 \text{ см}^3/\text{г-ион}$, а иона калия $8,45 \text{ см}^3/\text{г-ион}$. Парциальная теплота разведения растворов NaOH меньше, чем растворов KOH при одинаковых мольных концентрациях растворов [77]. Вязкость, плотность и удельное сопротивление растворов NaOH больше, чем растворов KOH [28].

О различном строении концентрированных растворов NaOH и KOH свидетельствуют также значения их электропроводности. Энергии активации электропроводности, для концентрированных растворов NaOH в два раза больше, чем для растворов KOH, а для разбавленных растворов они практически одинаковы [72].

При сравнительно низких температурах и средних концентрациях удельная электропроводность растворов NaOH меньше, чем растворов KOH [45]. Но с повышением температуры и концентрации растворов происходит инверсия и удельная электропроводность растворов NaOH становится большей, чем растворов KOH. Это явление объясняется тем, что при температурах до 100° в разбавленных водных растворах водная оболочка Na^+ больше, а проводимость меньше, чем у K^+ ; с ростом температуры и концентрации растворов степень гидратации уменьшается и меньший ион Na^+ приобретает большую подвижность, чем K^+ .

Способность водных растворов NaOH к диффузионным процессам значительно меньше, чем растворов KOH [164], так как она зависит от эквивалентной электропроводности вещества, которая при бесконечном разбавлении складывается из подвижностей катиона и аниона. В зависимости от вида щелочи реакции водных растворов гидроокисей с химическими веществами протекают с различной скоростью. Так, например, взаимодействие углекислого газа с растворами NaOH проходит медленнее, чем с растворами KOH [43].

Щелочные соли метаалюминиевой кислоты (натриевые и калиевые алюминаты) имеют различное строение кристаллических решеток [13].

При нагревании моноалюминатов натрия ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) и калия ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) при температурах соответственно 102° и 370° в течение 24 часов происходит их обезвоживание [155], а при температурах $440-480^\circ$ и $530-555^\circ$ соответственно - энантиотропные полиморфные превращения в новые модификации алюминатов натрия и калия более высокой степени симметрии.

Скорость разложения обоих щелочных алюминатов в пределах температур $1250-1350^\circ$ в инертной среде сравнительно мала [7], а в восстановительной среде она резко увеличивается, особенно для калиевого алюмината [40]. В восстановительной среде в вакууме алюминат натрия разлагается на 82% при 1200° , а алюминат калия - при 950° . Большую скорость восстановления алюмината калия по сравнению с алюминатом натрия в аналогичных условиях Мальцев и др. [71] объясняют тем, что в реакциях восстановления ион калия быстрее заполняет свою внешнюю оболочку недостающим электроном и становится электронейтральным. При алюмотермическом восстановлении щелочных алюминатов также при всех исследованных температурах ($800-1200^\circ$) выход натрия меньше, чем калия [39]. При совместном присутствии натриевых и калиевых алюминатов разложение алюмината калия начинается раньше, чем алюмината натрия.

Различное строение кристаллических решеток имеют и гидроалюминаты натрия и калия, выделяемые из щелочных алюминатных

растворов. Гидроалюминаты натрия представлены кристаллами с показателем преломления $N_p = 1,519-1,530$ [10] квадратно-призматической формы. Кристаллы калиевого гидроалюмината анизотропны, их характерной формой (в сечении) являются треугольники со срезанными углами и шестиугольники, а показатель преломления $N_p = 1,492$ [146].

Водные растворы натриевого и калиевого алюминатов также во многом ведут себя различно. Металлический алюминий в растворах NaOH растворяется интенсивнее, чем в растворах KOH [11], несмотря на прямую зависимость скорости растворения алюминия в щелочах от их удельной электропроводности [121], значения которой для растворов NaOH ниже, чем для растворов KOH. Такая аномалия объясняется большей растворимостью в водно-щелочных растворах образующегося алюмината натрия по сравнению с алюминатом калия.

В образовании алюминатного иона в системах $Na_2O-Al_2O_3-H_2O$ и $K_2O-Al_2O_3-H_2O$ большую роль играет активность воды. Значения отношения активности воды в растворах натриевого или калиевого алюминатов к активности воды в растворах NaOH или KOH ($a_{AR} : a_R$) для калиевых алюминатных растворов ниже, чем для натриевых. По мнению Чахальяна [131], это говорит о том, что дегидратация и полимеризация алюмината натрия наступают при меньшем содержании алюминия в растворе, что можно объяснить более сильным гидратирующим действием иона Na^+ по сравнению с ионом K^+ . Кроме того, дегидратация алюминатного иона в растворах алюмината натрия с ростом концентрации щелочи и окиси алюминия происходит в большей степени, чем в растворах алюмината калия с равными мольными концентрациями Na_2O (или K_2O).

При определении степени разложения щелочных алюминатов в водных растворах электрометрическим методом было показано [147], что потенциал электрода в растворах алюмината натрия несколько ниже, чем в растворах алюмината калия.

Равновесие в растворах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ устанавливается за более длительное время и кристаллизация NaAlO_2 протекает с меньшей скоростью, чем кристаллизация KAlO_2 из растворов системы $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$. При температуре 30° требуемое время для завершения кристаллизации алюмината натрия составляет 6-8 час., а алюмината калия-только 2-3 часа. Максимальные концентрации Al_2O_3 в равновесных растворах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ являются несколько более высокими, чем в растворах системы $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$.

Сопоставляя спектры комбинационного рассеяния света растворов щелочных алюминатов, Павлов, Еремин и др. отмечают, что в изученных ими условиях калиевый алюминат более стабилен, чем натриевый алюминат. Причина этого, по мнению авторов [90], заключается в том, что ион калия в большей степени, чем ион натрия, участвует в реакциях внешнесферного взаимодействия с алюминатными ассоциатами и стабилизирует их. Кроме того, переход алюминатных полимеров $(\text{OH})_2[\text{Al}(\text{OH})_4]_n^{n-2}$ в составе которых, согласно [83], находится ион алюминия при $\text{pH} \approx 12,8$ в простые ионы AlO_2^- в присутствии K^+ происходит при более низких значениях pH , чем в присутствии Na^+ .

Состав твердых фаз для левых ветвей равновесных кривых как в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$, так и в системе $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ один и тот же и соответствует гидраргиллиту. Но для правых ветвей равновесных кривых твердые фазы отличаются по количеству щелочи и кристаллизационной воды в составе щелочных гидроалюминатов: в натриевых алюминатных растворах образуются гидроалюминаты $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ и $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, в то время как из калиевых алюминатных растворов (с концентрацией до 45 вес. % K_2O) кристаллизуется только $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [132].

Переход Al_2O_3 в твердую фазу при кристаллизации щелочных гидроалюминатов из натрий-калиевых алюминатных растворов зависит от относительного содержания в них K_2O . С повышением относительного содержания K_2O в смешанных алюминатных растворах до 50—60 мол. %

равновесные концентрации Al_2O_3 повышаются [54] и переход окиси алюминия в твердую фазу уменьшается до экстремальных величин. При дальнейшем увеличении относительного содержания K_2O в растворах равновесная концентрация Al_2O_3 в них снижается, а переход окиси алюминия в твердую фазу увеличивается. Такая закономерность связана с отдельной кристаллизацией щелочных гидроалюминатов из смешанных натрий-калиевых алюминатных растворов - при содержании в последних до 36 мол. % K_2O (от суммы щелочей) кристаллизуется гидроалюминат натрия, при содержании 75 мол. % K_2O (от суммы щелочей) - кристаллизуется калиевый гидроалюминат [103]. Согласно Шварцман и Волковой, из пересыщенных натрий-калиевых алюминатных растворов при температурах 75° и 95° выделяется гидроалюминат натрия, если содержание K_2O в исходном растворе составляет 50 и менее вес. % (от суммы щелочей), и гидроалюминат калия - если содержание K_2O в растворе выше 90 вес. % (от суммы щелочей).

Давление насыщенного пара над натриевыми алюминатными растворами меньше, чем над калиевыми алюминатными растворами одинакового состава. Так, давление насыщенных паров над натриевыми и калиевыми алюминатными растворами, содержащими 25 вес. % Na_2O (или K_2O) и имеющими щелочной модуль 14,95, равно соответственно 8,6 и 13,9 (при 25°), 127 и 176,9 (при 75°) и 240 и 325,4 (при 90°) мм рт.ст. Давление насыщенных водяных паров над натриевыми и калиевыми алюминатными растворами с щелочным модулем 2,48, весовое содержание в которых Na_2O (или K_2O) равно 20 вес. %, составляет соответственно 3,06 и 3,60 (при 150°), 10,45 и 12,13 (при 200°), 62,20 и 68,20 (при 300°) $кГ/см^2$. При одних и тех же щелочных модулях и концентрациях щелочи в алюминатных растворах вязкость и плотность [79] натриевых растворов больше, а электропроводность [68] меньше, чем калиевых. Вязкость смешанных алюминатных растворов увеличивается с увеличением содержания в них доли натриевой щелочи. При температурах $30-40^\circ$ значения вязкости натрий-

калиевых алюминатных растворов резко возрастают, начиная с относительного содержания в них 30 мол. % Na_2O .

Различия в поведении натрия и калия в отдельных химических соединениях значительно влияют на результаты отдельных технологических переделов глиноземного производства - спекообразования глиноземсодержащих пород и щелочных алюмосиликатов, выщелачивания спеков, упаривания, обескремнивания и карбонизации алюминатных растворов, на процесс выделения гидроокиси алюминия того или иного состава и структуры и т. д.

Содержание и соотношение натриевой и калиевой щелочей в алюмосиликатных и других глиноземсодержащих породах могут колебаться в широких пределах [73]; различаются разновидности пород с преобладанием одного вида щелочи над другим. Так, например, в алунитах Загликсюого месторождения содержание K_2O и Na_2O равно соответственно 3,6 и 1,4% [134]. Кроме того, встречаются чисто натриевые и чисто калиевые алуниты и лейциты, в которых почти вся щелочь калиевая.

В зависимости от способа переработки глиноземсодержащих пород, получают алюминатные растворы равной концентрации, содержащие разные количества натриевой и калиевой щелочей, а также карбонатов, сульфатов и др. [74].

2.1 Фазовые равновесия в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ и их технологическое значение

Построение треугольных диаграмм состояния системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ выполненное по экспериментальным данным, позволило достаточно точно определить не только основные фазы, образующиеся в этой системе, но и их составы, рисунок 2.1 [33, 8].

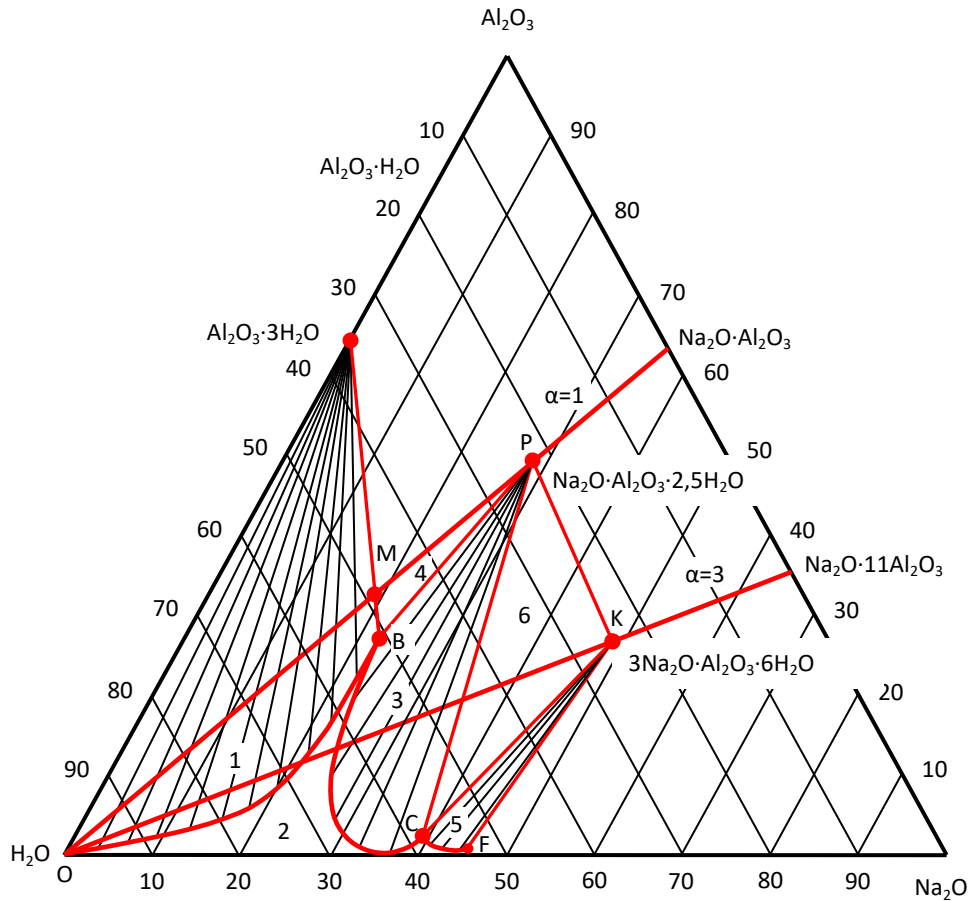


Рисунок 2.1 - Диаграмма равновесных состояний системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ при температуре $30\text{ }^\circ\text{C}$ [94].

При промышленном производстве глинозема обычно применяют растворы определенного состава с заданной концентрацией Na_2O и Al_2O_3 , вследствие чего исследование равновесных составов являются ключевыми для оптимизации производственных процессов, рисунок 2.2.

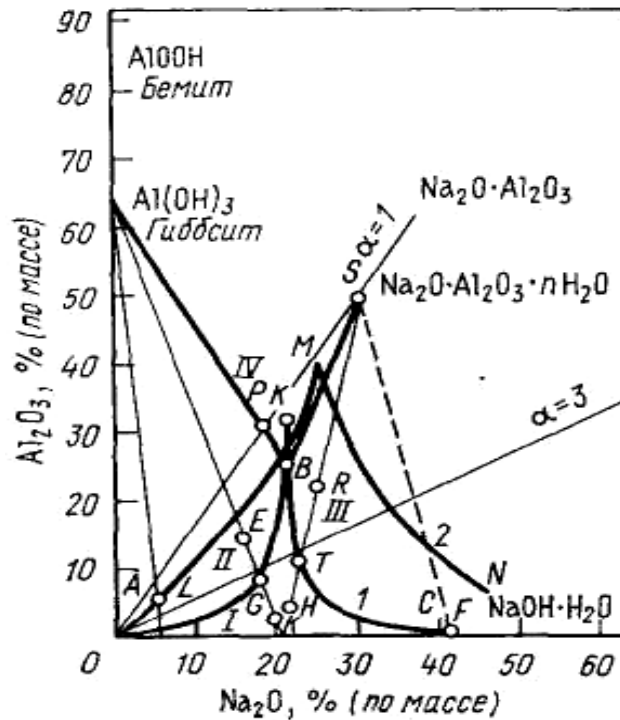


Рисунок 2.2 - Диаграмма равновесных состояний системы Na₂O-Al₂O₃-H₂O: 1-изотерма 30 °С; 2-изотерма 200 °С [107].

Равновесие данной системы неоднократно изучалось при различных температурных условиях [2, 65], рисунок 2.3. По полученным данным равновесной твёрдой фазой для всех составов алюминатных растворов, лежащих на левых ветвях изотерм для 30, 60 и 95°C, является гиббсит. Для изотерм при 150 и 200°C в равновесии с раствором находится Бемит. По результатам [33] байерит является устойчивой твёрдой фазой при 30°C. Политермы растворимости применяют для описания условий существования равновесных растворов для левых ветвей рассматриваемой системы.

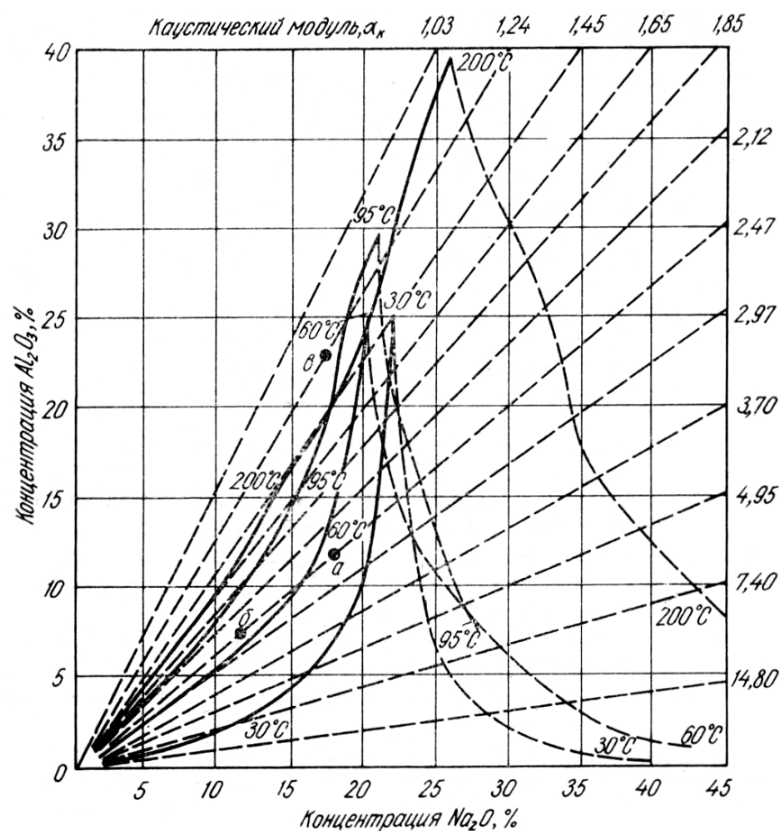


Рисунок 2.3 - Изотермы системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-H}_2\text{O}$ для 30, 60, 95 и 200°C.

На процесс разложения алюминатных растворов значительно влияет состав твердой фазы. В работе [124] приведён достаточно подробный анализ твёрдой фазы в температурном интервале от 20 до 80°C.

Исследованиями Н.Н. Тихонова было установлено, что растворимость природных минералов гидроксидов алюминия несколько ниже, чем их синтетических разновидностей [16].

Из общего массива данных можно выделить диаграммы состояния, отражающие область растворения/кристаллизации оксида алюминия в форме $\text{Al}(\text{OH})_3$ или AlOON (левая часть изотермы) и область растворения/кристаллизации алюминатов натрия и калия различного состава (правая часть изотермы) [51, 55].

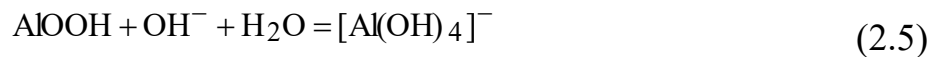
При анализе диаграмм состояния системы $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$, полученных для гиббсита при температуре 30 °C, заметны некоторые различия значений максимальной растворимости гидроксида алюминия, составляющей (массовые доли) 26 % по данным [146], 24 % по [65] и 21 % по

материалам [165]. Здесь следует отметить, что результаты [146] и [65] получены расчетным путём по методике Шрайнемакера, тогда как результат, опубликованный в работе [165] 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 (2.1, 2.2, 2.3):



$$K = \frac{a_{\text{Al(OH)}_4^-}}{a_{\text{OH}^-}} = \frac{[\text{Al(OH)}_4^-]}{[\text{OH}^-]} \cdot \frac{\gamma_{\text{Al(OH)}_4^-}}{\gamma_{\text{OH}^-}} = Q \cdot \Pi_\gamma, \quad (2.3)$$

или для гидроксида оксоалюминия AlOOH (2.4, 2.5, 2.6)



$$K = \frac{a_{\text{Al(OH)}_4^-}}{a_{\text{OH}^-} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{[\text{Al(OH)}_4^-]}{[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \cdot \frac{\gamma_{\text{Al(OH)}_4^-}}{\gamma_{\text{OH}^-} \cdot \gamma_{\text{H}_2\text{O}}} = Q \cdot \Pi_\gamma \quad (2.6)$$

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. В то же время результаты, приведённые в работах [130, 145] для 95 и 100 °С, идентичны и совпадают с диаграммой, достоверно полученной для растворения/кристаллизации гиббсита, [178]. 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 их получения. Алюминат натрия состава $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ является наиболее устойчивым соединением и образуется в диапазоне температур от 25 до 180 °С [151, 173]. 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. Последующие работы показали существование целого спектра гидратов алюмината натрия, содержащих от 6 до 12 молекул воды в своём составе. Следует отметить, что современные исследования ставят под сомнение существование шестиводного алюмината натрия, в то время как при температуре 30 °С отмечается образование алюмината натрия состава $4\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [165, 178]. 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 $6\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [94]. 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 $6\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$. На диаграммах состояния бемита, полученных при температуре от 130 до 180 °С гидратированных форм алюмината натрия, помимо устойчивого $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, не обнаружено [177]. 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 заключить, что единственной формой кристаллизации алюмината калия в интервале температуры от 30 до 95 °С является

$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, а при температуре от 150 до 200 °С, по-видимому, образуется четырёхводный алюминат калия [132, 55].

В связи с применением нефелинов и другого калийсодержащего сырья для производства глинозема, содержащих не только натриевую, но и калиевую щелочь, анализ трехкомпонентной системы $K_2O - Al_2O_3 - H_2O$ (рисунок 2.4), а также четырехкомпонентной системы $Na_2O - K_2O - Al_2O_3 - H_2O$ представляет значимый практический интерес. Изотермы растворимости в системах $Na_2O - Al_2O_3 - H_2O$ и $K_2O - Al_2O_3 - H_2O$ представлены на рисунке 2.5.

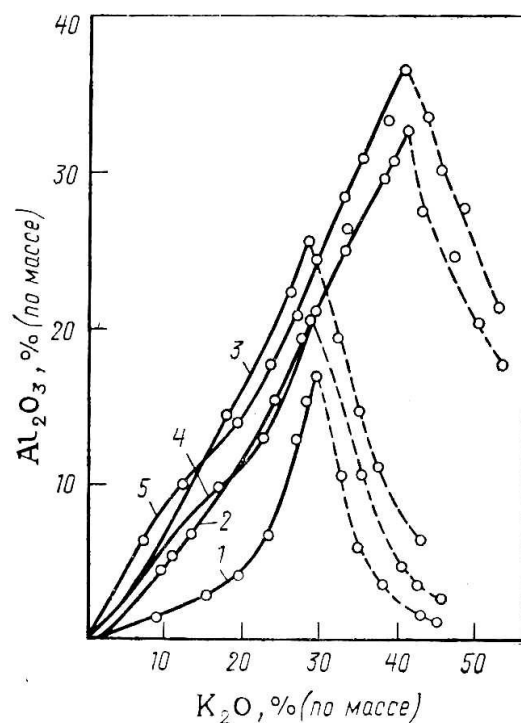


Рисунок 2.4 - Изотермы системы $K_2O - Al_2O_3 - H_2O$ при температуре, °С:

1 – 30; 2 – 60; 3 – 95; 4 – 150; 5 – 200 [53]

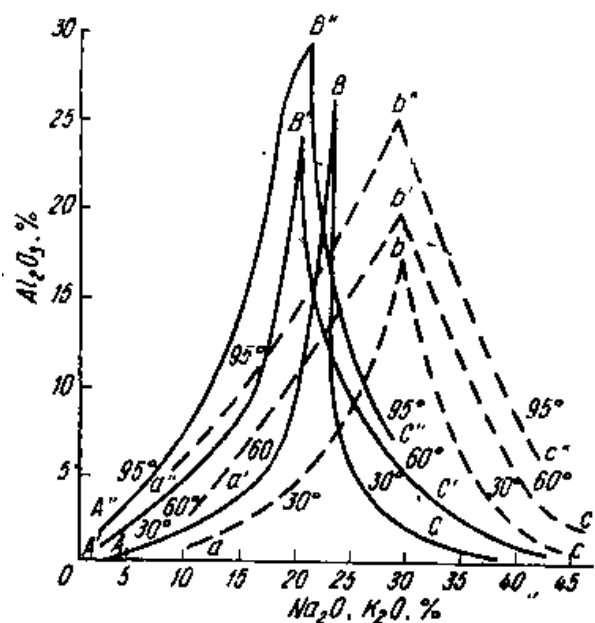


Рисунок 2.5 - Сопоставление изотерм равновесных растворов систем $K_2O - Al_2O_3 - H_2O$ и $Na_2O - Al_2O_3 - H_2O$ [53]

Поля кристаллизации твёрдых фаз в системе $(KAlO_2 + KOH) - (NaAlO_2 + NaOH) - H_2O$ при 75 и 95°C представлены на рисунке 2.6. По данным работы [5] в гидроалюминате калия отношение оксида алюминия к оксиду калия строго соответствует единице, что отличает эту фазу от фазы гидроалюмината натрия, в которой это соотношение варьируется от 1 до 1,35.

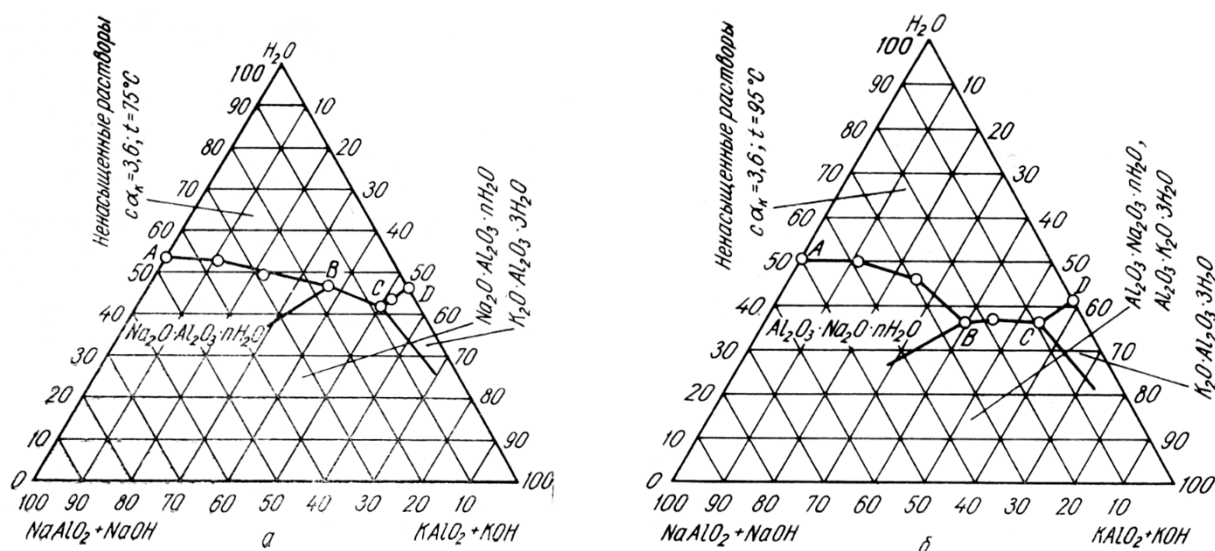


Рисунок 2.6 - Диаграмма состояния системы $(KAlO_2 + KOH) - (NaAlO_2 + NaOH) - H_2O$ а-при 75°C; б-при 95°C.

Процесс упаривания растворов, сопровождающийся кристаллизацией $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ представлен на рисунке 2.7.

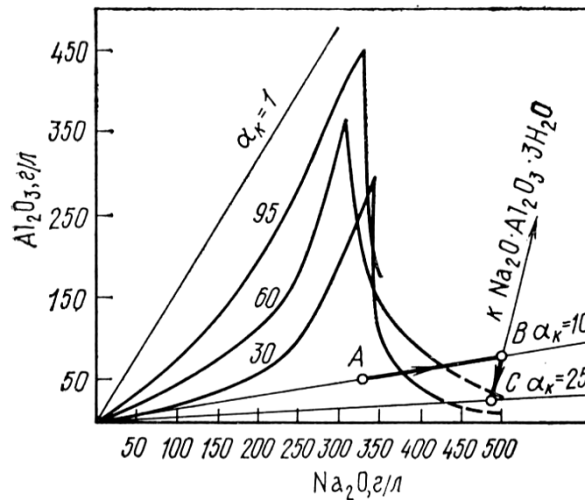


Рисунок 2.7 - Изменение концентрации раствора в процессе упаривания и кристаллизации из него гидроалюмината натрия (цифры у кривых - температура, °С).

2.2 Фазовые равновесия в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$, осложненные наличием анионов CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , оксалат-ион и др.

Углекислые натриевые соединения термически несколько менее устойчивы, чем калиевые, что явствует из сопоставления их упругостей диссоциации и тепловых эффектов процесса разложения. Тепловые эффекты реакций разложения карбонатов натрия и калия равны соответственно 77,5 ккал и 101,9 ккал. Температура плавления Na_2CO_3 равна 851°C, а K_2CO_3 — 891°C [86]. Теплота растворения в воде Na_2CO_3 (5,6 ккал/моль) меньше, чем K_2CO_3 (6,6 ккал/моль) [95]. Растворимость карбонатов и бикарбонатов натрия в воде меньше растворимости тех же калиевых соединений [41]. Растворимость Na_2CO_3 уменьшается с повышением температуры выше 40 °С, а растворимость K_2CO_3 в воде непрерывно растет при повышении температуры. Наибольшая разница в растворимостях K_2CO_3 и Na_2CO_3 наблюдается при 0°C, наименьшая—при 40 °С; при повышении температуры от 50 до 200 °С отношение растворимостей K_2CO_3 и Na_2CO_3 равномерно

увеличивается от 1,70 до 3,08. Отношение растворимостей KHCO_3 и NaHCO_3 мало изменяется в пределах изменения температуры от 0 до 60 °С (соответственно 2,85 и 2,66). Калиевые соединения сохраняют большую по сравнению с натриевыми соединениями растворимость и в смешанных растворах углекислых солей. Рассматривая значения растворимости в системах $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—K}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$ и $\text{NaHCO}_3\text{—KHCO}_3\text{—H}_2\text{O}$ [46, 163], можно прийти к выводу, что K_2CO_3 и KHCO_3 выпадают в осадок с трудом и только тогда, когда содержание их в смешанных натрий-калиевых углекислых растворах в несколько раз превышает содержание соответственно Na_2CO_3 и NaHCO_3 , что имеет существенное значение при выборе условий карбонизации натрий-калиевых алюминатных растворов. В смешанных карбонатных и бикарбонатных системах растворимость K_2CO_3 и KHCO_3 , по отношению к Na_2CO_3 и NaHCO_3 , значительно увеличивается. Растворимость Na_2CO_3 существенно уменьшается в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—K}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$ по мере увеличения общего содержания в ней K_2CO_3 и понижения температуры. При изменении содержания щелочных карбонатов выше предела их растворимости в смешанных карбонатных растворах начинается выпадение в осадок карбонатов натрия или калия или их двойных солей. Растворимость карбонатов и бикарбонатов натрия и калия должна учитываться при исследовании процесса карбонизации смешанных натрий-калиевых алюминатных растворов, фильтрации пульпы гидроокиси алюминия и при промывке выделенной гидроокиси алюминия репульпацией.

Плотность водных растворов Na_2CO_3 и NaHCO_3 больше плотности растворов K_2CO_3 и KHCO_3 [26]. Удельная электропроводность водных растворов Na_2CO_3 меньше, а энергия активации электропроводности в 1,3—1,5 раз больше, чем для эквимолекулярных растворов K_2CO_3 [72].

2.3 Анализ известных методов математического описания и моделирования фазовых равновесий применительно к технологическим системам глинозёмного производства

Развитие систем и средств математического моделирования глинозёмного производства на предприятиях России прошло длительный путь развития и в первую очередь связано с созданием специализированных программных продуктов и отечественных ЭВМ. До настоящего времени сохраняется актуальность углублённого понимания природы закономерностей, явлений и процессов, протекающих в системах глинозёмного производства, а также создания специализированных электронных баз данных. Это позволит разрабатывать и использовать релевантные физико-химические модели заводов, производящих глинозём не только из бокситов, но и других видов алюминийсодержащего сырья.

Программы, предназначенные для моделирования глинозёмных производств, должны обладать специфическими библиотеками свойств и алгоритмами расчетов, учитывать данные о равновесных составах растворов для широкого интервала параметров состояния, данные о физических свойствах технологических сред (плотность, вязкость, теплоёмкость и т.д.) и уметь производить расчет степени завершенности физико-химических превращений. При этом одним из ведущих моментов в разработке современных моделей глинозёмных производств остаётся вопрос об адекватном описании равновесий в соответствующих технологических системах, пересыщение которых имеет определяющее влияние на их метастабильную устойчивость; скорость и показатели процессов. Это позволяет выделить в качестве базовой, хорошо изученную физико-химическую систему $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$, которая в условиях реального производства усложняется, по крайней мере, до уровня $\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}-\text{An}^{n-}$, где An^{n-} - $(\text{SO}_4)^{2-}$; Cl^- ; $(\text{CO}_3)^{2-}$; $(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$ и др. В этой связи необходимо выделить исключительную значимость состояния базовой системы в условиях накопления в ней кремнезёма, что существенно изменяет условия

равновесия и приводит к образованию переменных по составу осадков щелочных гидроалюмосиликатов. Как показывает анализ системы $K_2O-Na_2O-Al_2O_3-H_2O-SiO_3^{2-}$ её состояние является сложной функцией концентрации щелочного компонента, температуры и молекулярного соотношения $(K_2O+Na_2O)/Al_2O_3$, а также анионного состава раствора, дополнительное усложнение, которого происходит в результате образования алюмокремниевых комплексов переменного состава $[SiAl_nO_{2(n+1)}(OH)_m]^{(m+n)}$ [20]. Это делает практически недоступным описание системы в широком диапазоне указанных факторов и приводит к необходимости её изучения применительно к частым разрезам для технологически значимых составов, например, в конкретных условиях переработки бокситового, нефелинового и другого алюминийсодержащего сырья. В качестве второго граничного состояния следует выделить составы, которые отвечают системе $K_2O-Na_2O-Al_2O_3-H_2O-CO_3^{2-}$ при пониженных содержаниях Al_2O_3 и гидроксильного иона. Такое состояние характерно для растворов в условиях их нейтрализации (карбонизации) углекислым газом, в связи с осаждением гидроксида алюминия, выделением содовых, содо-поташных, поташных и других осадков, а также решением вопросов концентрирования и выделения редких металлов и удаления примесей.

Таким образом, важность разработки математических моделей для установления равновесных составов систем глинозёмного производства трудно переоценить, что определило их развитие, начиная с 1980-ых годов, и привело к созданию Стивеном Розенбергом и Стивеном Хейли термодинамической модели растворов способа Байера, опубликованной в 1996 году [169]. Эта модель показала достаточно высокую эффективность в условиях производства глинозёма способом Байера и одновременно уязвимость, связанную с большим количеством эмпирических коэффициентов, требующих экспериментального определения в зависимости от конкретного соотношения примесей, ионной силы раствора,

температурного и концентрационного режима технологического процесса и ряда др. факторов [133].

Также, естественным ограничением термодинамической модели Rosenberg - Nealy является её применимость в отношении равновесия с единственной твёрдой фазой и в отсутствии калия. Это не допускает её использование для ряда важнейших систем и процессов глинозёмного производства, в том числе при переработке нефелинового, алунитового и других видов калийсодержащего сырья.

Кинетические модели химических взаимодействий в системах глинозёмного производства являются важнейшей частью его цифрового описания, так как позволяют определять ведущие технологические показатели и предсказывать их изменение в зависимости от условий реализации процессов, где ранее рассмотренные модели выступают в качестве подсистем. При этом в подавляющем большинстве случаев приходится говорить о кинетике гетерогенных взаимодействий, отвечающих двум разнонаправленным процессам. Один из них связан с переводом компонентов твёрдой фазы в раствор, т.е. выщелачиванием, а второй отвечает за выделение компонентов из раствора в процессе массовой кристаллизации.

Одним из наиболее сложных для моделирования процессов глинозёмного производства остаётся декомпозиция алюминатных растворов, которую в соответствии с существующей классификацией можно отнести к политермической массовой кристаллизации на затравке, сопровождающейся химическим взаимодействием, в качестве которого выступает реакция гидролиза алюминатных ионов. В ходе моделирования этого процесса решается не только задача описания скорости и глубины осаждения гидроксида алюминия, но и обеспечения требуемого распределения по крупности частиц для достижения заданных показателей рециклинга затравочного гидроксида алюминия и получения товарной продукции установленного качества.

Производительность глиноземного завода, себестоимость, фракционный состав и реологические свойства выпускаемой продукции во многом определяются стабильностью протекания и эффективностью управления переделом декомпозиции [149, 21, 97]. Существенно улучшить показатели декомпозиции удалось для низкомолекулярных растворов за счет использования управляемой агломерации кристаллов при повышенной температуре. Этот метод неприменим на отечественных заводах, перерабатывающих бемит-диаспоровые бокситы, с получением алюминатных растворов, имеющих более высокий каустический модуль на уровне 1,68-1,71 [60]. Из-за отсутствия контроля процесса агломерации частиц высокой дисперсности, содержание частиц определенного размера в продукционном гидроксиде алюминия довольно сильно варьируется. Например, в периоды переизмельчения содержание класса «-45 мкм» может достигать 50 %, а при укрупнении – могут снижаться до 2-3 %. В связи с этим, одним из эффективных методов контроля качества продукционного гидроксида алюминия становится использование методов численного моделирования и создание автоматизированных систем управления процессом декомпозиции алюминатного раствора с повышенным каустическим модулем [174]. Равновесие в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ изучено намного более полно, чем в системе $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$, что связано с её меньшим значением для производства глинозема из бокситов, которые, на данный момент, считаются основным видом сырья в мировой глиноземной промышленности [57, 118].

2.4 Статистическая обработка данных о фазовых равновесиях в часьных 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 и их обсуждение

На рисунке 2.8 представлен массив данных по результатам анализа трёхкомпонентных диаграмм состояния [65, 53], отвечающих равновесию (6) при участии $\text{Al}(\text{OH})_3$, который был дополнен результатами исследования

изотерм растворимости гиббсита для растворов с содержанием щёлочи не более 0,25 моль в 100 г раствора [63, 170].

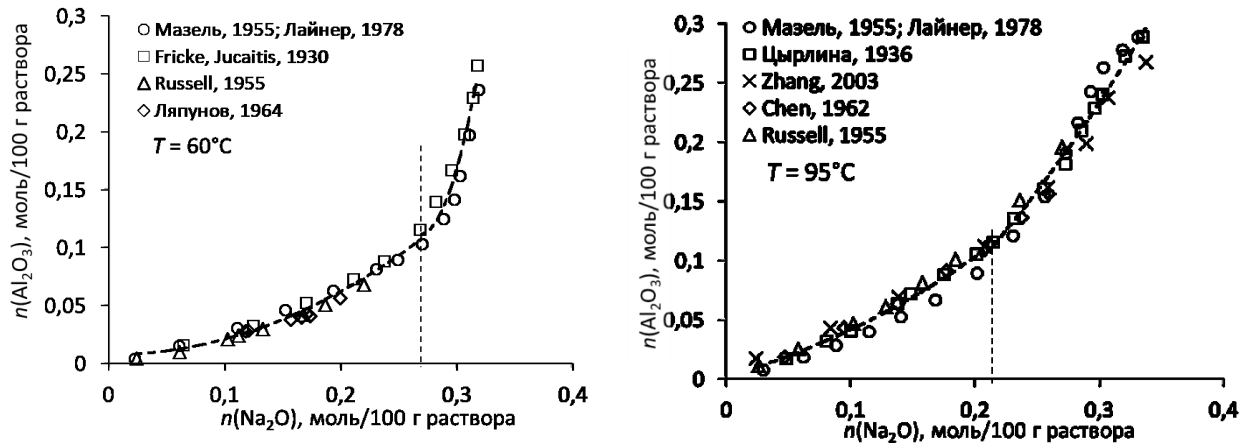


Рисунок 2.8 - Зависимость растворимости гиббсита от концентрации щелочи и температуры в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$. Пунктиром показана линия аппроксимации.

Вертикальная пунктирная линия показывает интервалы аппроксимации

На рисунке 2.9 приведён массив данных для описания равновесия бемита с алюминатным щелочным раствором в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$. В целом, как показано на примере зависимости растворимости бемита при температуре 150°C , экспериментальные данные об этом равновесии [64], удовлетворительно дополняют зависимости, полученные на основе диаграмм состояния. Для температуры 130°C результаты более поздних исследований [151, 177], отличаются от данных [170, 64] и показывают более высокую растворимость оксида алюминия в щёлочи.

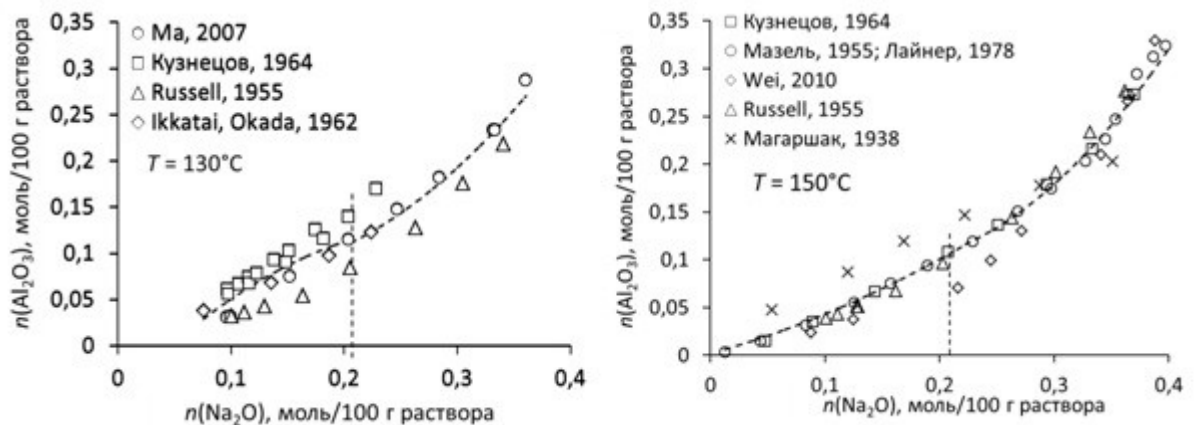


Рисунок 2.9 - Зависимость растворимости бемита от концентрации щелочи и температуры в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$. Пунктиром показана линия аппроксимации. Вертикальная пунктирная линия показывает интервалы аппроксимации.

На зависимостях растворимости оксида алюминия от концентрации щелочи, вне зависимости от формы его существования, можно выделить два участка, заметно отличающихся ходом изотерм.

Для растворения гиббсита этим участкам отвечает диапазон содержания щелочи в 100 г раствора от 0 до 0,25 моль и от 0,25 до 0,34 моль. Для растворения бемита при температуре от 110 до 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 рисунке 2.10.

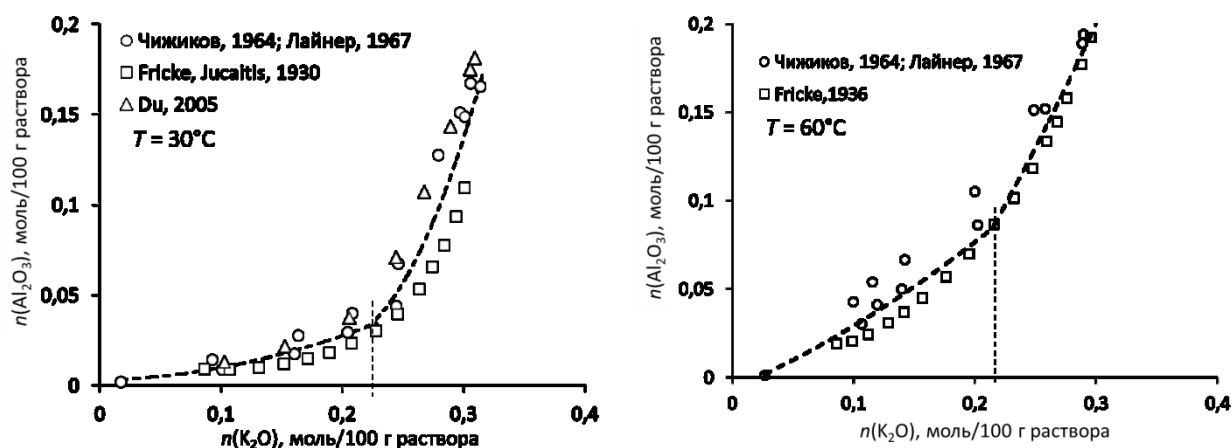


Рисунок 2.10 - Зависимость растворимости гиббсита и бемита от концентрации щелочи и температуры в системе $K_2O-Al_2O_3-H_2O$. Пунктиром показана линия аппроксимации. Вертикальная пунктирная линия показывает интервалы аппроксимации.

При этом заметно существенное расхождение данных, полученных разными авторами для температуры 30 °С. Как и в системе $Na_2O-Al_2O_3-H_2O$ для системы $K_2O-Al_2O_3-H_2O$ можно заметить две зоны, в которых различается ход 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

температуры 95, 150 и 200 °С проведена на основании данных единственного источника [55].

Полученные результаты указывают на то, что с ростом температуры до 60-95 °С наблюдается рост растворимости алюминия в КОН по сравнению с раствором NaOH. При этом с повышением концентрации стабильных растворов уменьшается концентрация ионов $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ и увеличивается концентрация частично дегидратированных анионов $[\text{AlO}(\text{OH})_2]^-$ или димерных форм $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$, а затем и полностью дегидратированных ионов AlO_2^- [107]. 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 (2.7)



где M – катион калия или натрия, что снижает ионную силу раствора, а, следовательно, коэффициент активности ионов и приводит к снижению растворимости оксида алюминия [172, 116]. 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.

Катион калия гидратирован меньше катиона натрия, что и обеспечивает чуть более сильное кулоновское взаимодействие с ионами противоположного знака заряда, например, гидроксид-ионами, алюминат- или тетрагидроксоалюминат-ионами. В концентрированных растворах щелочей это приводит к образованию ионных пар с гидроксид-анионами и образованию гидратированных структур посредством взаимодействия OH- групп с молекулами воды за счет водородных связей [152]. В присутствии

анионных гидроксокомплексов алюминия аналогичный механизм обеспечивает образование ионных пар из катиона калия и аниона гидроксокомплекса алюминия. Образование ионных пар приводит к снижению ионной силы раствора и, как следствие, снижению растворимости оксида алюминия в калиевой щелочи по сравнению с гидроксидом натрия.

С другой стороны, по мере роста температуры степень гидратации ионов, как правило, уменьшается. В области низких температур, не превышающих 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 приведет к более интенсивной дегидратации 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 сказываться так сильно, 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 [117].

2.5 Ионный состав и ионные равновесия в технологически значимой области 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 аналогах

Термодинамический подход к расчёту состава системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ включает описание сопряженных между собой равновесий с участием твердой фазы и растворов для гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ (моделирование системы с гиббситом или байеритом) (2.8, 2.9)



$$K = \frac{a_{\text{Al}(\text{OH})_4^-}}{a_{\text{OH}^-}} = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]}{[\text{OH}^-]} \cdot \frac{\gamma_{\text{Al}(\text{OH})_4^-}}{\gamma_{\text{OH}^-}} = Q \cdot \Pi_\gamma, \quad (2.9)$$

или гидроксида оксоалюминия AlOOH (для моделирования систем с бемитом или диаспором) (2.10, 2.11, 2.12)



$$K = \frac{a_{\text{Al}(\text{OH})_4^-}}{a_{\text{OH}^-} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]}{[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \cdot \frac{\gamma_{\text{Al}(\text{OH})_4^-}}{\gamma_{\text{OH}^-} \cdot \gamma_{\text{H}_2\text{O}}} = Q \cdot \Pi_\gamma \quad (2.12)$$

где Q – концентрационная константа равновесия;

Π_γ – произведение коэффициентов активности.

Коэффициенты уравнения связи концентрационной и термодинамической констант равновесия получают на основании экспериментальных данных, например изотерм растворимости, путём установления функциональной зависимости концентрационной константы равновесия от ионной силы раствора. Теоретической основой расчёта произведения коэффициентов активности обычно служит известное уравнение второго приближения теории Дебая-Хюккеля (2.13) [159, 162, 142]:

$$\lg \gamma_i = - \frac{A \cdot z_i^2 \sqrt{I}}{1 + a_i B \sqrt{I}} + bI. \quad (2.13)$$

или уравнения, получаемые на основании теоретических представлений Питцера о расчёте коэффициентов активности [156, 157, 158].

Практическое применение имеет модифицированное уравнение Дебая и Хюккеля, адаптированное для применения к байеровским растворам, получаемым при переработке высококачественного бокситового сырья [169]. Следует отметить, что, несмотря на привлекательность для технологов, применимость уравнения Розенберга-Хилли ограничена содоалюминатными растворами. При переработке низкокачественного бокситового сырья методом параллельного байер-спекания ив условиях таких заводов, как: АО «Пикалевское объединение глинозем» или АО «РУСАЛ Ачинск», где до 25 % щелочи в растворе представлено калием, требуется значительное уточнение эмпирических коэффициентов уравнения.

Другим ограничением известных методов расчёта состава алюминатных растворов является ориентированность на существование в растворе только тетрагидроксиалюминат-ионов. Действительно, в растворах с концентрацией не более 120 г/л Al_2O_3 и при мольном отношении Na_2O/Al_2O_3 не более 1,6 это соответствует действительности. Однако по результатам обобщения данных об изменении вязкости, плотности, электропроводности алюминатных растворов и данных спектрального анализа (IR- и Raman спектроскопии) можно однозначно говорить о наличии в составе алюминатных растворов димерной формы состава $Al_2O(OH)_6^{2-}$, образующейся по реакции (2.14) [172, 171, 161, 148, 154]



Димерные комплексы алюминия образуются при его содержании в растворе не менее 120 г/л в пересчёте на Al_2O_3 при значении каустического модуля α_K не менее $1,55 \pm 0,05$. Для температуры 25 °С по данным Raman-спектроскопии и на основании измерений активности воды определено значение $\lg K$, равное $0,9 \pm 0,1$ [154, 108, 175, 176].

Одним из проблемных вопросов современной теории алюминатных растворов остаётся вопрос их состава алюминатных растворов, в первую очередь, продиктована потребностями глинозёмного производства в

современных физико-химических моделях, способных с высокой степенью достоверности описывать технологические среды и показатели производственных процессов в системах автоматизированного управления. 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. Это определило задачу приведённого исследования, связанного с разработкой методики расчёта концентрации комплексных анионов алюминия, существующих в виде гидратированных мономеров и димеров метаалюминат-иона и закономерностей их изменения в рамках известных фазовых равновесий в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ и её ближайшем аналоге $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$.

2.6 Выводы ко второй главе

По результатам проведённого анализа, в целях развития сырьевой базы производства алюминия и повышения эффективности её использования, возникает необходимость:

1. в систематизации результатов ранее выполненных исследований и получении достоверной информации о состоянии систем и протекающих процессах при участии соединений калия.

2. в расширенном анализе 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.

3. в разработке 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.

4. в создании цифровой базы данных обеспечивающей прогнозирование показателей и оптимизацию технологического режима производства металлургического глинозёма и тонкодисперсного гидроксида алюминия в условиях переработки алюминийсодержащего сырья с повышенным содержанием калия.

ГЛАВА 3 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИОННЫХ РАВНОВЕСИЙ ПРИ УЧАСТИИ ГИББСИТА 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 РАЗРЕЗОВ

Структура и ионный состав алюминатных растворов представляют собой ключевые вопросы в теории производства глинозёма щелочными методами, от понимания которых зависит адекватная научная оценка процессов, протекающих на разных стадиях переработки алюминийсодержащего сырья, и возможность обеспечить современные цифровые двойники заводов универсальными термодинамическими и кинетическими моделями. При этом для технологически значимой области системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ большинство исследователей отмечают наличие двух форм комплексных анионов алюминия, существующих в виде гидратированных мономеров и димеров метаалюминат-иона. На основе анализа фазовых равновесий в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ установлено, что степень нелинейности изотерм растворимости является показателем усложнения состава алюминатных растворов при участии димеров тетрагидроксикомплексов метаалюминат-ионов и делает возможным расчёт ионного состава для изотермической модели с двумя ионными формами алюминия [23, 143].

3.1 Термодинамическое моделирование ионных равновесий при участии гиббсита в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$.

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 (3.1):



и димеров тетрагидроксикомплекса алюминия согласно стехиометрии (3.2):



Это позволяет записать термодинамическую и концентрационную константу равновесия (1) в следующем виде(3.3):

$$K_1 = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]}{[\text{OH}^-]} \cdot \frac{\gamma_{\text{Al}(\text{OH})_4^-}}{\gamma_{\text{OH}^-}} = Q_1 \cdot \Pi_{\gamma,1}, \quad (3.3)$$

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;

$\Pi_{\gamma,1}$ – отношение коэффициентов активности согласно закону действующих масс для уравнения (3.1).

При условии единственного равновесия (3.1), возможность которого отмечается для области концентраций Al_2O_3 ниже 90 г/л в растворах с $\alpha_k = 1,50 \div 1,55$ [75], баланс зарядов имеет следующий вид (3.4):

$$[\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Al}(\text{OH})_4^-], \quad (3.4)$$

что позволяет представить концентрационную константу равновесия в виде (3.5):

$$Q_1 = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]}{[\text{Na}^+] - [\text{Al}(\text{OH})_4^-]}. \quad (3.5)$$

Из уравнения (3.5), с учётом соотношений молярных концентраций (3.6)

$$[\text{Na}^+] = [\text{NaOH}] = 2[\text{Na}_2\text{O}] \text{ и } [\text{Al}(\text{OH})_4^-] = 2[\text{Al}_2\text{O}_3] \quad (3.6)$$

получаем следующее выражение для зависимости равновесной концентрации $[\text{Al}_2\text{O}_3]$ от концентрации $[\text{Na}_2\text{O}]$ в соответствии с существующей практикой представления концентраций компонентов алюминатного раствора (3.7):

$$[\text{Al}_2\text{O}_3] = \frac{Q_1}{(1 + Q_1)} \cdot [\text{Na}_2\text{O}]. \quad (3.7)$$

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 и концентрацией компонентов менее 0,1 моль/л, т.е. для $\gamma_{Al(OH)_4^-} = 1$ и $\gamma_{OH^-} = 1$. С другой стороны, можно предполагать, что если наблюдается линейная зависимость $[Al_2O_3]$ от $[Na_2O]$, то это говорит не только о постоянстве Q_1 , но и постоянстве отношения активностей в уравнении (3.3) при изменении ионной силы раствора и справедливости описания равновесия согласно стехиометрии уравнения (3.1). Данное положение связано с одностипностью уравнения Дебая-Хюккеля (Debye-Huckel) для расчёта коэффициентов активности однозарядных ионов, по крайней мере, в ограниченной области концентраций растворов и величины их ионной силы [37]. Это позволяет в пределах наблюдаемой прямолинейности изотерм растворимости вычислить как концентрационную, так и термодинамическую константу равновесия, а также экстраполировать данную зависимость на ближайшую область, в которой уже наблюдается отклонение от линейной закономерности. Такая возможность связана с предположением о нарушении прямолинейного характера изотермы растворимости не в связи с нарушением зависимости (3.7), а вследствие образования димеров по уравнению (3.2). Устанавливаемое при этом равновесие димеров и мономеров определяется следующей термодинамической константой равновесия (3.8):

$$K_2 = \frac{[Al_2O(OH)_6^{2-}] \cdot [H_2O]}{[Al(OH)_4^-]^2} \cdot \frac{\gamma_{H_2O} \cdot \gamma_{Al_2O(OH)_6^{2-}}}{\gamma_{Al(OH)_4^-}^2} = Q_2' \cdot \Pi_{\gamma,2} \quad (3.8)$$

где K_2 и Q_2' – соответственно термодинамическая и концентрационная константа равновесия (3.2);

$\gamma_{Al_2O(OH)_6^{2-}}$ - коэффициент активности димеров;

$\Pi_{\gamma,2}$ – отношение коэффициентов активности согласно закону действующих масс для уравнения (3.2).

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 (3.9):

$$Q_2 = \frac{[\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}]}{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]^2}. \quad (3.9)$$

Так как в уравнении (3.9) концентрационная константа Q_2 содержит две неизвестные, собственно константу и концентрацию димеров, то для их определения уравнение (3.9) должно быть дополнено ещё одним, в качестве которого выступает уравнение баланса массы алюминия (3.10):

$$[\text{Al}^{3+}] = [\text{Al}(\text{OH})_4^-] + 2[\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}], \quad (3.10)$$

где $[\text{Al}^{3+}]$ – общая концентрация алюминия в растворе, моль/л.

В то же время при участии двух ионных форм алюминия изменяется концентрация гидроксильных ионов в уравнении (3.3) и уравнение баланса зарядов (3.4) должно быть заменено на уравнение с участием всех форм анионов (3.11):

$$[\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Al}(\text{OH})_4^-] + 2[\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}], \quad (3.11)$$

где $[\text{Na}^+]$ – общая концентрация ионов натрия в растворе, моль/л.

Тогда с учётом сохраняющегося постоянства константы равновесия Q_1 , независимые уравнения (3.3, 3.9, 3.10, 3.11), содержат четыре неизвестные $[\text{OH}^-]$, $[\text{Al}(\text{OH})_4^-]$, $[\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}]$ и Q_2 , которые могут быть определены в ходе совместного решения уравнений. При решении системы методом подстановки, и выражая неизвестные концентрации димеров и мономеров через известные значения Q_1 , $[\text{Na}^+]$ и $[\text{Al}^{3+}]$, получаем уравнение для Q_2 , включающее только известные величины (3.12):

$$Q_2 = 0,5 \frac{[\text{Al}^{3+}] - Q_1 \cdot ([\text{Na}^+] - [\text{Al}^{3+}])}{Q_1^2 \cdot ([\text{Na}^+] - [\text{Al}^{3+}])^2}. \quad (3.12)$$

При переходе к общей равновесной концентрации натрия и алюминия в пересчёте на оксиды, получаем расчётное уравнение для определения Q_2 (3.13):

$$Q_2 = \frac{[Al_2O_3] - Q_1 \cdot ([Na_2O] - [Al_2O_3])}{4 \cdot Q_1^2 \cdot ([Na_2O] - [Al_2O_3])^2}. \quad (3.13)$$

С учётом постоянства Q_1 , данное выражение представляет собой первое приближение для определения ионного состава в пограничной области растворов, содержащих мономеры метаалюминат-иона и димеры тетрагидроксикомплекса алюминия. Более общим решением или вторым приближением является определение ионного состава с учётом изменения величины Q_1 в зависимости от концентрации алюминатного раствора. Тогда уравнение (3.13) содержит две переменные величины и для их корректного определения необходимо ещё одно независимое уравнение. Преобразование уравнения (3.13) позволяет получить следующее выражение для концентрации Al_2O_3 в алюминатных растворах с двумя ионными формами алюминия (3.14):

$$[Al_2O_3] = Q_1 \cdot ([Na_2O] - [Al_2O_3]) + 4Q_2 \cdot Q_1^2 \cdot ([Na_2O] - [Al_2O_3])^2 \quad (3.14)$$

Из уравнения (3.14) 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 (3.15):

$$\frac{d([Al_2O_3])}{d([Na_2O] - [Al_2O_3])} = Q_1 + 8Q_2 \cdot Q_1^2 \cdot ([Na_2O] - [Al_2O_3]) \quad (3.15)$$

Отыскание значения производной функции для заданных условий равновесия не вызывает существенных трудностей и производится путём построения равновесной концентрации Al_2O_3 с использованием в качестве аргумента принятой переменной, 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 (3.14) и (3.15). С

учётом того, что производная функция является тангенсом угла наклона зависимости в координатах $[Al_2O_3] = f([Na_2O] - [Al_2O_3])$, для приближённых расчётов можно воспользоваться и графическим методом её определения.

С учётом известных равновесных составов при температуре 30, 60 и 95 °С в наиболее изученной системе $Na_2O-Al_2O_3-H_2O$ [5], которые традиционно представляются в весовых процентах, первоначально был выполнен расчёт и проведено построение изотерм растворимости для молярных концентраций Na_2O и Al_2O_3 , что позволяет установить область линейной зависимости $[Al_2O_3]$ от $[Na_2O]$, рисунок 3.1. Полученные результаты в полной мере подтверждают ранее сделанные выводы о линейном характере этой связи в области исключительного существования тетрагидроксикомплекса метаалюминат-иона и позволяют дать ориентировочную оценку для концентрационной области их существования в зависимости от температуры.

Построение изотерм растворимости в виде функции $[Al_2O_3] = f([Na_2O] - [Al_2O_3])$ для всего доступного интервала равновесных составов позволяет сузить диапазон высказанного модельного представления о совместном существовании мономеров и димеров до области ограниченной касательными к левым ветвям изотерм с углом наклона в 90°, рисунок 3.2. При больших величинах углов соответствующие производные функции имеют отрицательные значения, что приводит к отрицательным значениям констант, лишает их и модель физического смысла.

Результаты расчёта ионного состава равновесных растворов приведены на рисунок 3.3, что позволяет установить концентрационную область, в которой равновесные составы могут быть описаны с помощью модели, включающей два типа ионов - $Al(OH)_4^-$ и $Al_2O(OH)_6^{2-}$. При этом легко определяются область, отвечающая как исключительному существованию мономеров гидроксикомплексов метаалюминат-ионов, так и равновесию с совместным участием мономеров и димеров. Дальнейшее увеличение концентрации щелочного раствора позволяет говорить о следующей стадии

дегидратации гидроксокомплексов алюминия с образованием метаалюминат-ионов, и установлением равновесия при участии двух ионных форм - $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$ и AlO_2^- (3.16, 3.17) [172]:

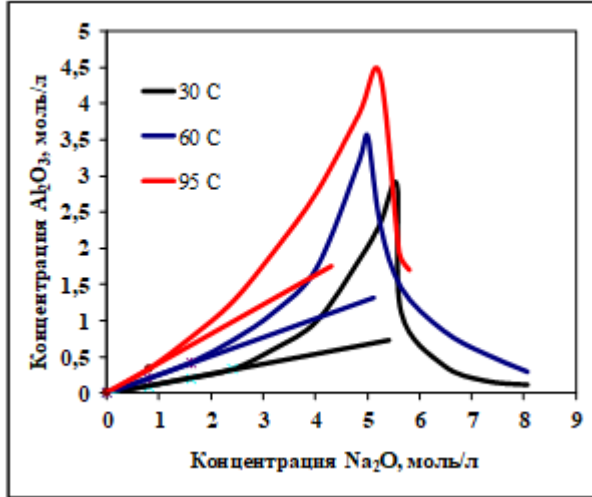
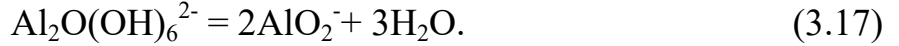
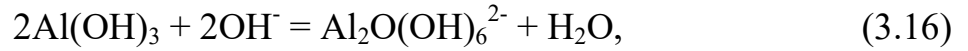


Рисунок 3.1 - Изотермы растворимости гидроксида алюминия при 30, 60 и 95°C.

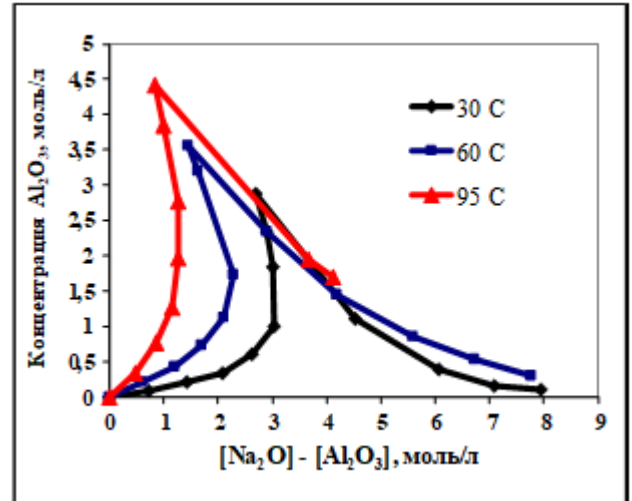


Рисунок 3.2 - Зависимость концентрации $[\text{Al}_2\text{O}_3]$ от разности концентраций $[\text{Na}_2\text{O}]$ и $[\text{Al}_2\text{O}_3]$ при 30, 60 и 95°C.

С учётом ряда допущений ионным равновесиям (3.16) и (3.17) соответствуют следующие концентрационные константы (3.18, 3.19):

$$Q_3' = ([\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]) / ([\text{OH}^-])^2 \text{ и} \\ Q_3 = ([\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}] / ([\text{OH}^-])^2), \quad (3.18)$$

$$Q_4' = ([\text{AlO}_2^-])^2 \cdot ([\text{H}_2\text{O}])^3 / ([\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}]) \text{ и} \\ Q_4 = ([\text{AlO}_2^-])^2 / ([\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}]). \quad (3.19)$$

Дополняя уравнения (3.18) и (3.19) уравнениями баланса алюминия и электронейтральности растворов для равновесий (3.16) и (3.17), получаем следующее расчётное выражение (3.20):

$$[\text{Al}_2\text{O}_3] = (Q_3 Q_4)^{0,5} ([\text{Na}_2\text{O}] - [\text{Al}_2\text{O}_3]) + 4Q_3 ([\text{Na}_2\text{O}] - [\text{Al}_2\text{O}_3])^2. \quad (3.20)$$

После вычисления производной функции, согласно ранее изложенной методики, получаем второе расчётное уравнение (3.21), совместное решение которого с уравнением (3.20) позволяет определить соответствующие концентрационные константы и концентрации двух ионных форм алюминия:

$$d([\text{Al}_2\text{O}_3]) / d([\text{Na}_2\text{O}] - [\text{Al}_2\text{O}_3]) = (Q_3 Q_4)^{0,5} + 8Q_3 ([\text{Na}_2\text{O}] - [\text{Al}_2\text{O}_3]). \quad (3.21)$$

Результаты расчёта ионного состава алюминатных растворов при участии димеров и дегидратированных метаалюминат-ионов приведены на рисунок 3.4, что позволяет выделить область совместного существования трёх типов алюминатных ионов с максимальной долей димеров для диапазона концентраций Na_2O 1,5÷2,3 моль/л в зависимости от температуры.

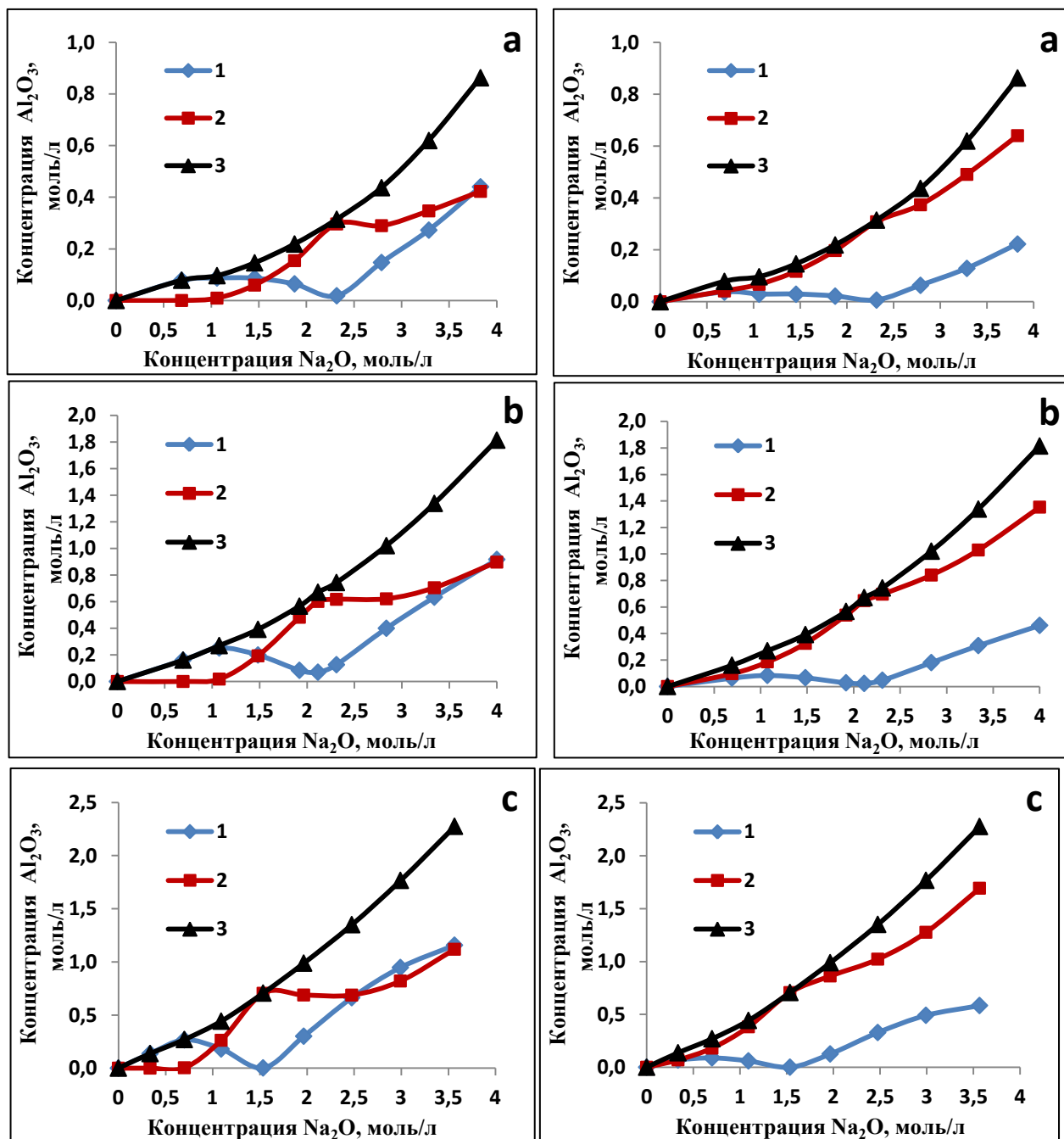


Рисунок 3.3 - Зависимость равновесной концентрации ионов алюминия в пересчёте на Al_2O_3 от концентрации Na_2O при температуре фазового равновесия 30°C (а), 60°C (б) и 95°C (с):
1 - $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, 2 - $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$, 3 - общая концентрация Al_2O_3

Рисунок 3.4 - Зависимость равновесной концентрации ионов алюминия в пересчёте на Al_2O_3 от концентрации Na_2O при температуре фазового равновесия 30°C (а), 60°C (б) и 95°C (с):
1 - AlO_2^- , 2 - $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$, 3 - общая концентрация Al_2O_3

Так как предложенная методика рассчитана на модель алюминатных растворов с двумя ионными равновесиями, то с учётом этого ограничения она даёт заметные искажения при расчёте равновесия с участием трёх типов алюминатных ионов. Преодоление этого ограничения возможно путём интерполяции зависимостей из области с двумя типами ионных равновесий на смежную область с тремя ионными равновесиями (рисунок 3.5), что позволяет дать приближённую оценку соответствующего ионного состава, таблица 3.1.

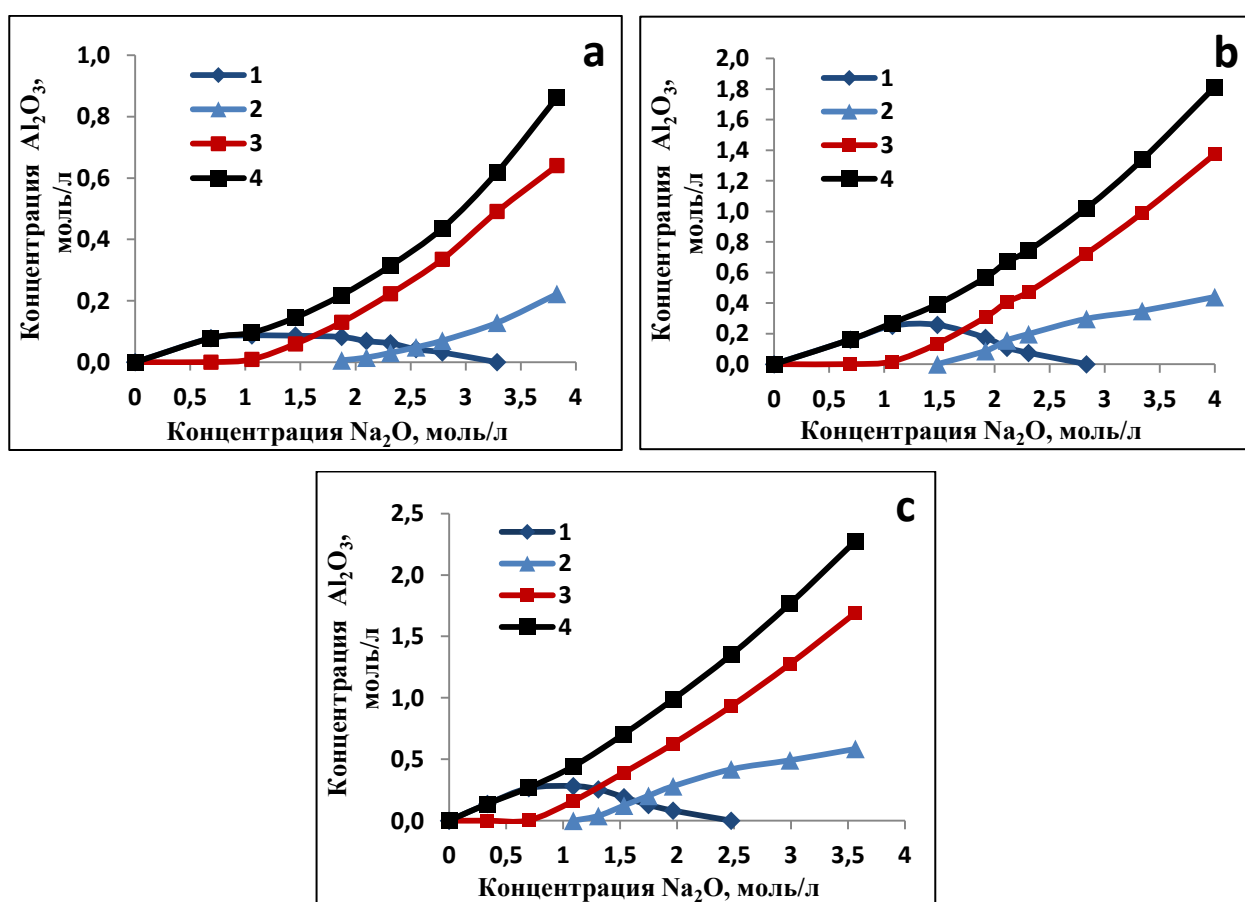


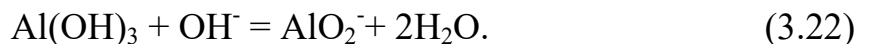
Рисунок 3.5 - Интерполяция зависимостей равновесной концентрации из области с двумя типами ионных равновесий на смежную область с тремя ионными равновесиями при температуре фазового равновесия 30°C (а), 60°C (б) и 95°C (в):

1 - $Al(OH)_4^-$; 2 - AlO_2^- ; 3 - $Al_2O(OH)_6^{2-}$; 4 - общая концентрация Al_2O_3

Таблица 3.1 – Равновесная концентрация ионов в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ при участии трёх ионных форм алюминия

Температура, °C	[Na ₂ O], моль/л	[Al ₂ O ₃], моль/л	Равновесные концентрации ионных форм алюминия в пересчёте на концентрацию Al ₂ O ₃					
			[Al(OH) ₄ ⁻]		[Al ₂ O(OH) ₆ ²⁻]		[AlO ₂ ⁻]	
			моль/л	%	моль/л	%	моль/л	%
30°C	1,5	0,15	0,086	59,2	0,06	40,8	0	0
	1,87	0,22	0,082	37,6	0,13	59,4	0,006	2,6
	2,32	0,31	0,061	19,5	0,223	70,9	0,03	9,6
	2,79	0,44	0,032	7,3	0,335	76,7	0,07	16,0
	3,29	0,62	0	0	0,491	79,26	0,129	20,7
60°C	1,48	0,39	0,258	65,8	0,134	34,2	0	0,0
	1,92	0,56	0,173	30,5	0,307	54,2	0,087	15,3
	2,11	0,67	0,108	16,1	0,406	60,6	0,156	23,3
	2,31	0,74	0,074	10,0	0,472	63,5	0,197	26,5
	2,84	1,02	0	0	0,724	70,9	0,297	29,1
95°C	1,09	0,44	0,282	63,8	0,160	36,2	0,000	0,0
	1,31	0,57	0,255	44,7	0,276	48,4	0,039	6,9
	1,54	0,70	0,192	27,1	0,391	55,4	0,123	17,4
	1,97	0,99	0,082	8,3	0,626	63,3	0,281	28,4
	2,48	1,35	0,000	0,0	0,931	69,0	0,419	31,0

Полученные результаты, в том числе, позволяют предположить возможность равновесия алюминатных растворов при участии полностью дегидратированных метаалюминат-ионов для области высоких концентраций и температур, но которые выходят за пределы данного исследования (3.22):



Тогда по аналогии с равновесием тетрагидроксикомплексов метаалюминат-ионов концентрационную константу для уравнения (3.22) можно записать в следующем виде (3.23):

$$Q_5' = ([\text{AlO}_2^-]) \cdot ([\text{H}_2\text{O}]^2) / ([\text{OH}^-]) \text{ и } Q_5 = ([\text{AlO}_2^-]) / ([\text{OH}^-]). \quad (3.23)$$

С учётом баланса зарядов получаем выражение для равновесной концентрации оксида алюминия (3.24) аналогичное уравнению (3.7):

$$[\text{Al}_2\text{O}_3] = \frac{Q_5}{(1 + Q_5)} \cdot [\text{Na}_2\text{O}]. \quad (3.24)$$

Таким образом, изотермы равновесия в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ при температуре 30, 60 и 95 °C не зависимо от её величины включают фазовые

равновесия с участием одной, двух или трёх ионных форм алюминия, область существования которых определяется концентрацией щелочного компонента и температурой.

3.2 Термодинамическое моделирование ионных равновесий при участии гиббсита в системе $K_2O-Al_2O_3-H_2O$

Описанной выше методикой также, возможно определить ионный состав в системе $K_2O-Al_2O_3-H_2O$, заменив уравнения, включающие концентрацию ионов натрия на аналогичные для калия (3.25, 3.26):

$$[K^+] = [OH^-] + [Al(OH)_4^-] + 2[Al_2O(OH)_6^{2-}], \quad (3.25)$$

где $[K^+]$ – общая концентрация ионов калия в растворе, моль/л.

$$Q_2 = 0,5 \frac{[Al^{3+}] - Q_1 \cdot ([K^+] - [Al^{3+}])}{Q_1^2 \cdot ([K^+] - [Al^{3+}])^2}. \quad (3.26)$$

При переходе к общей равновесной концентрации калия и алюминия в пересчёте на оксиды, получаем расчётное уравнение для определения Q_2 (3.27):

$$Q_2 = \frac{[Al_2O_3] - Q_1 \cdot ([K_2O] - [Al_2O_3])}{4 \cdot Q_1^2 \cdot ([K_2O] - [Al_2O_3])^2}. \quad (3.27)$$

Преобразование уравнения (3.27) позволяет получить следующее выражение для концентрации Al_2O_3 в алюминатных растворах с двумя ионными формами алюминия (3.28):

$$[Al_2O_3] = Q_1 \cdot ([K_2O] - [Al_2O_3]) + 4Q_2 \cdot Q_1^2 \cdot ([K_2O] - [Al_2O_3])^2 \quad (3.28)$$

Далее, вводим новую переменную $([K_2O] - [Al_2O_3])$, которая позволяет получить независимое уравнение (3.29):

$$\frac{d([Al_2O_3])}{d([K_2O] - [Al_2O_3])} = Q_1 + 8Q_2 \cdot Q_1^2 \cdot ([K_2O] - [Al_2O_3]) \quad (3.29)$$

С учётом известных равновесных составов при температуре 60 °С в системе $K_2O-Al_2O_3-H_2O$ [146, 160] рисунок 3.6, можно выполнить расчет ионного состава.

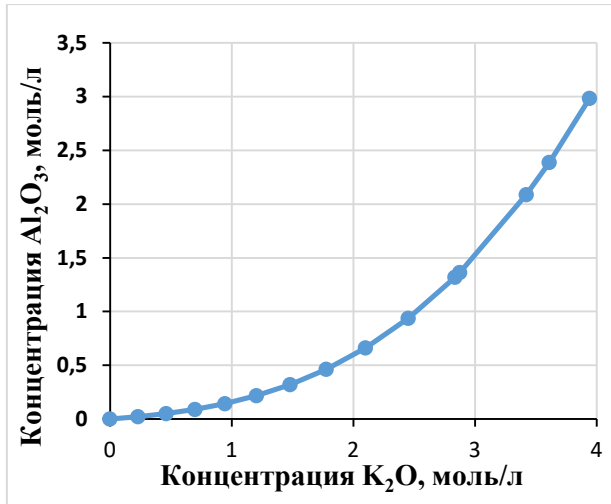


Рисунок 3.6 - Изотерма растворимости гидроксида алюминия в растворе KOH при 60 °С.

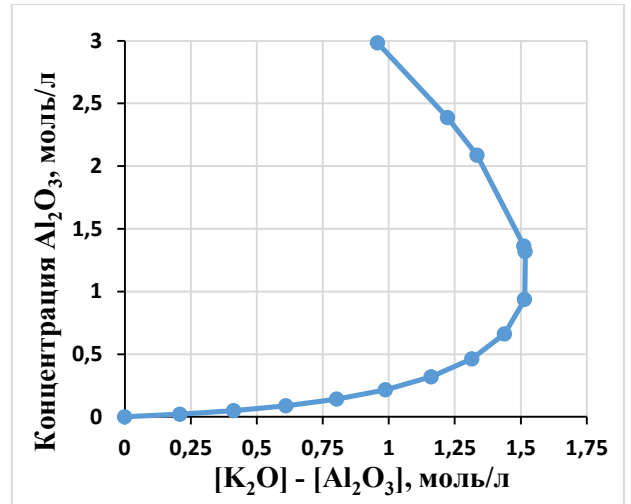


Рисунок 3.7 - Зависимость концентрации [Al₂O₃] от разности концентраций [K₂O] и [Al₂O₃] при 60 °С.

После ввода концентрационной константы равновесия димеров и мономеров Q_2 и учитывая сохраняющееся постоянство константы равновесия Q_1 , и выполняя описанные выше преобразования, получаем уравнение зависимости концентрации [Al₂O₃] от разности концентраций [K₂O] и [Al₂O₃] (3.28), (рисунок 3.7). Далее, необходимо найти производную функции этой зависимости, при этом учитывая, что для повышенных концентрациях Na₂O функция $[Al_2O_3] = f([K_2O] - [Al_2O_3])$ не имеет производной (при тангенсе угла наклона касательной выше 90°), следует ограничить область определения производной для изотермы 60°С до $\approx 2,5$ моль/л K₂O.

Используя математическую модель и приравнявая значения производных, получаем уравнение (3.29), далее, путем совместного решения уравнений (3.28) и (3.29), получаем уравнения для расчета концентрационных констант Q_1 и Q_2 (3.30, 3.31):

$$Q_1 = \frac{f \cdot [K_2O] - f \cdot [Al_2O_3] - 2[Al_2O_3]}{[K_2O] - [Al_2O_3]}, \quad (3.30)$$

$$Q_2 = \frac{f \cdot [K_2O] - f \cdot [Al_2O_3] - [Al_2O_3]}{4(f \cdot [K_2O] - f \cdot [Al_2O_3] - 2[Al_2O_3])^2}, \quad (3.31)$$

где f - значение производной, полученное с использованием математической модели.

Применяя подобную методику к уравнениям для калиевой системы (3.32, 3.33):

$$[\text{Al}_2\text{O}_3] = (\text{Q}_3 \text{ Q}_4)^{0,5}([\text{K}_2\text{O}] - [\text{Al}_2\text{O}_3]) + 4\text{Q}_3([\text{K}_2\text{O}] - [\text{Al}_2\text{O}_3])^2. \quad (3.32)$$

$$d([\text{Al}_2\text{O}_3])/d([\text{K}_2\text{O}] - [\text{Al}_2\text{O}_3]) = (\text{Q}_3 \text{ Q}_4)^{0,5} + 8\text{Q}_3([\text{K}_2\text{O}] - [\text{Al}_2\text{O}_3]), \quad (3.33)$$

получаем уравнения для расчета концентрационных констант Q_3 и Q_4 (3.34, 3.35):

$$\text{Q}_3 = \frac{f \cdot ([\text{K}_2\text{O}] - [\text{Al}_2\text{O}_3]) + [\text{Al}_2\text{O}_3]}{12 \cdot ([\text{K}_2\text{O}] - [\text{Al}_2\text{O}_3])^2}, \quad (3.34)$$

$$\text{Q}_4 = \frac{4(f \cdot ([\text{K}_2\text{O}] - [\text{Al}_2\text{O}_3]) - 2[\text{Al}_2\text{O}_3])^2}{f \cdot ((3[\text{K}_2\text{O}] - (3[\text{Al}_2\text{O}_3])) + 3[\text{Al}_2\text{O}_3])}, \quad (3.35)$$

Затем, подставляя значения Al_2O_3 и K_2O , находим значения концентрационной константы равновесия Q_3 и Q_4

Отрицательные значения констант указывают на отсутствие образования димеров при данных концентрациях Al_2O_3 и K_2O . Принимая во внимание уравнения 3.9, 3.10 и 3.19, можно выразить концентрацию ионов $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, AlO_2^- и $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$. Затем, подставляя значение концентрации Al_2O_3 и соответствующего значения концентрационной константы, можно определить их концентрацию (таблица 3.2, рисунок 3.8(а, б) и рисунок 3.9).

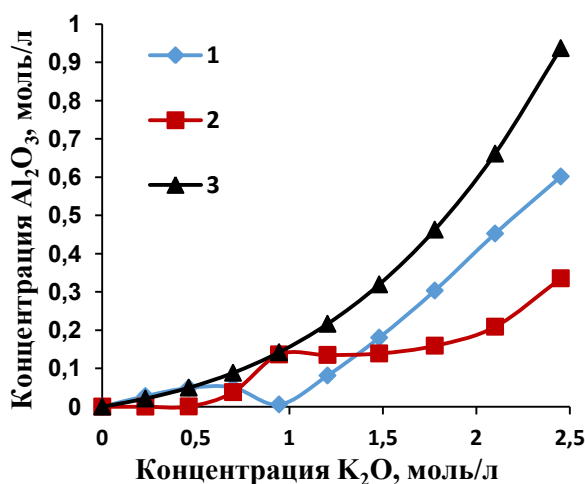


Рисунок 3.8а - Зависимость равновесной концентрации ионов алюминия в пересчёте на Al_2O_3 от концентрации K_2O при температуре фазового равновесия 60°C :
1 - $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, 2 - $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$, 3 - общая концентрация Al_2O_3

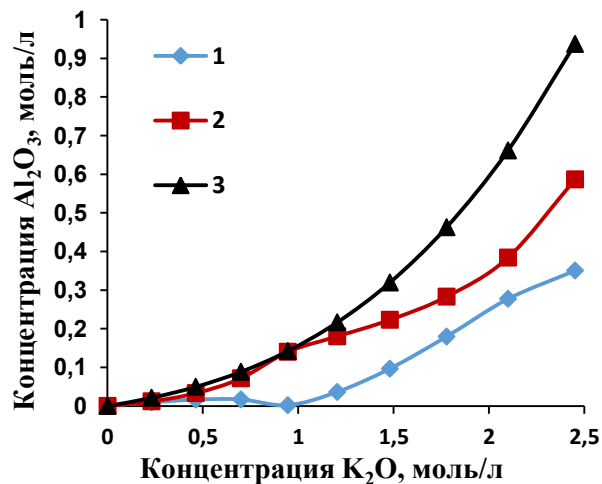


Рисунок 3.8б - Зависимость равновесной концентрации ионов алюминия в пересчёте на Al_2O_3 от концентрации K_2O при температуре фазового равновесия 60°C :
1 - AlO_2^- , 2 - $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$, 3 - общая концентрация Al_2O_3

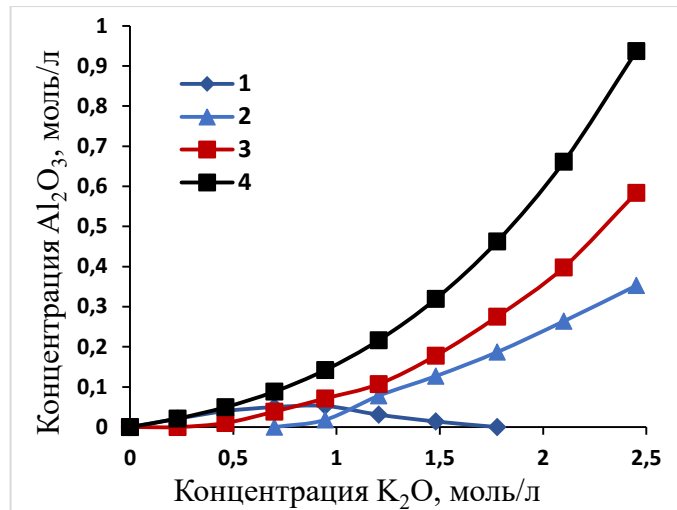


Рисунок 3.9 - Интерполяции зависимостей равновесной концентрации из области с двумя типами ионных равновесий на смежную область с тремя ионными равновесиями при температуре фазового равновесия 60°C:

1 - Al(OH)₄⁻; 2 - AlO₂⁻; 3 - Al₂O(OH)₆²⁻; 4 - общая концентрация Al₂O₃

Таблица 3.2 – Равновесная концентрация ионов в системе K₂O-Al₂O₃-H₂O при участии трёх ионных форм алюминия.

Температура, °C	[K ₂ O], моль/л	[Al ₂ O ₃], моль/л	Равновесные концентрации ионных форм алюминия в пересчёте на концентрацию Al ₂ O ₃					
			[Al(OH) ₄ ⁻]		[Al ₂ O(OH) ₆ ²⁻]		[AlO ₂ ⁻]	
			моль/л	%	моль/л	%	моль/л	%
60°C	0,231	0,021	0,021	100	0	0	0	0
	0,462	0,050	0,040	79,7	0,010	20,3	0	0
	0,699	0,088	0,050	56,6	0,038	43,4	0	0
	0,945	0,142	0,053	37,4	0,071	50,2	0,018	12,5
	1,204	0,216	0,031	14,4	0,107	49,5	0,078	36,1
	1,480	0,319	0,014	4,4	0,178	55,7	0,127	39,9
	1,778	0,463	0	0	0,275	59,5	0,187	40,5
	2,100	0,661	0	0	0,398	60,2	0,264	39,8
	2,452	0,937	0	0	0,584	62,3	0,353	37,7

3.3 Термодинамическое моделирование ионных равновесий при участии гиббсита в системе Na₂O-K₂O-Al₂O₃-H₂O

Для определения ионного состава смешанной натрий-калиевой системы Na₂O-K₂O-Al₂O₃-H₂O, также можно использовать данную методику, учитывая мольные доли Na₂O и K₂O, и выразив равновесную концентрацию щелочи в виде R₂O (рисунок 3.10) (3.36, 3.37):

$$[R^+] = [OH^-] + [Al(OH)_4^-] + 2[Al_2O(OH)_6^{2-}], \quad (3.36)$$

где $[R^+]$ – общая концентрация ионов натрия и калия в растворе, моль/л.

$$Q_2 = 0,5 \frac{[Al^{3+}] - Q_1 \cdot ([R^+] - [Al^{3+}])}{Q_1^2 \cdot ([R^+] - [Al^{3+}])^2}. \quad (3.37)$$

При переходе к общей равновесной концентрации калия и алюминия в пересчёте на оксиды, получаем расчётное уравнение для определения Q_2 (3.38):

$$Q_2 = \frac{[Al_2O_3] - Q_1 \cdot ([R_2O] - [Al_2O_3])}{4 \cdot Q_1^2 \cdot ([R_2O] - [Al_2O_3])^2}. \quad (3.38)$$

Преобразование уравнения (3.38) позволяет получить следующее выражение для концентрации Al_2O_3 в алюминатных растворах с двумя ионными формами алюминия (3.39):

$$[Al_2O_3] = Q_1 \cdot ([R_2O] - [Al_2O_3]) + 4Q_2 \cdot Q_1^2 \cdot ([R_2O] - [Al_2O_3])^2 \quad (3.39)$$

Вводим переменную $([R_2O] - [Al_2O_3])$ (рисунок 3.11), получая уравнение (3.40):

$$\frac{d([Al_2O_3])}{d([R_2O] - [Al_2O_3])} = Q_1 + 8Q_2 \cdot Q_1^2 \cdot ([R_2O] - [Al_2O_3]) \quad (3.40)$$

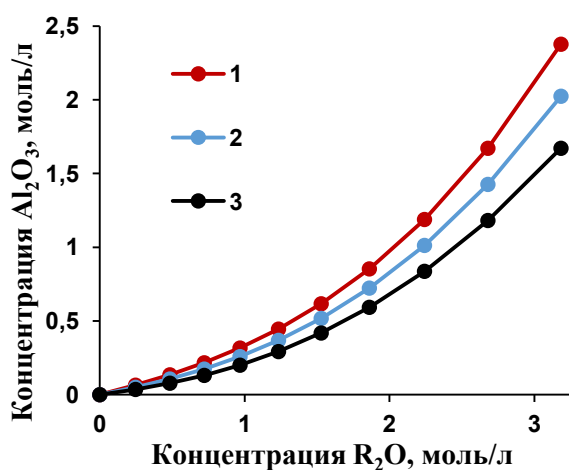


Рисунок 3.10 - Изотерма растворимости гидроксида алюминия при 60 °С в смешанном Na-K растворе с различной мольной долей калия: 1 - 0,25; 2 - 0,5; 3 - 0,75.

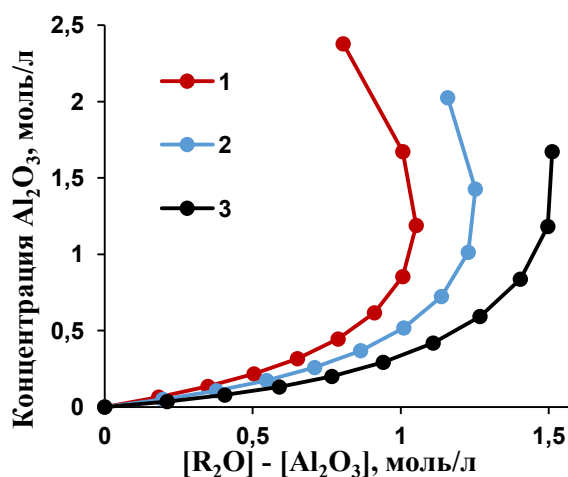


Рисунок 3.11 - Зависимость концентрации $[Al_2O_3]$ от разности концентраций $[R_2O]$ и $[Al_2O_3]$ при 60 °С, в зависимости от мольной доли K_2O : 1 - 0,25; 2 - 0,5; 3 - 0,75.

Зная равновесный состав растворов и мольную долю Na_2O и K_2O в них, можно определить концентрацию ионов в смешанном алюминатном растворе (рисунок 3.12(а, б)). На рисунке 3.13 представлена интерполяция

зависимостей равновесной концентрации из области с двумя типами ионных равновесий на смежную область с тремя ионными равновесиями при температуре фазового равновесия 60°C для различной мольной доли калия.

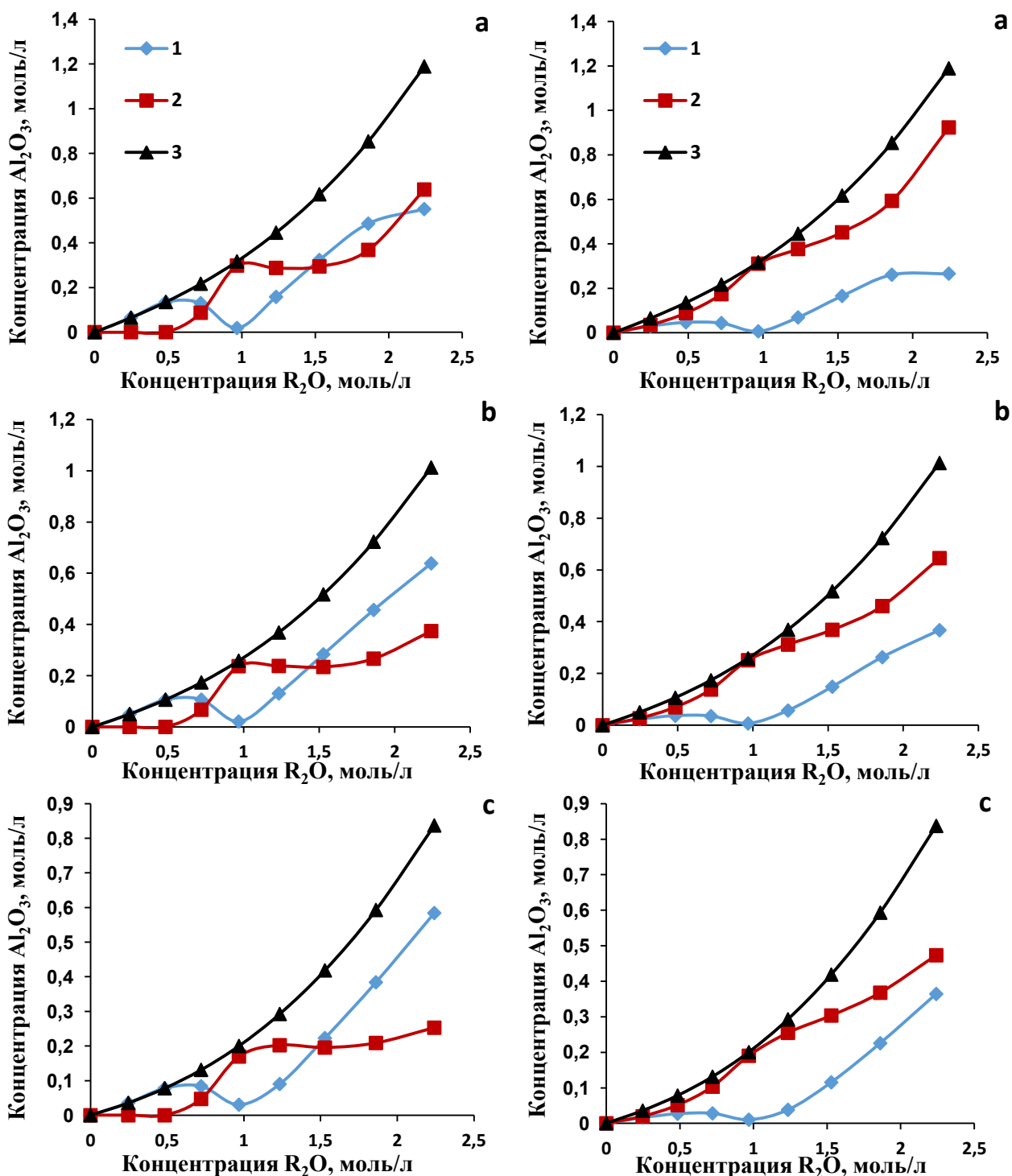


Рисунок 3.12а - Зависимость равновесной концентрации ионов алюминия в пересчёте на Al_2O_3 от концентрации R_2O при температуре фазового равновесия 60°C для различной доли калия 0,25 (а), 0,5 (б) и 0,75 (с): 1 - $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, 2 - $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$, 3 - общая концентрация Al_2O_3

Рисунок 3.12б - Зависимость равновесной концентрации ионов алюминия в пересчёте на Al_2O_3 от концентрации R_2O при температуре фазового равновесия 60°C для различной доли калия 0,25 (а), 0,5 (б) и 0,75 (с): 1 - AlO_2^- , 2 - $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$, 3 - общая концентрация Al_2O_3

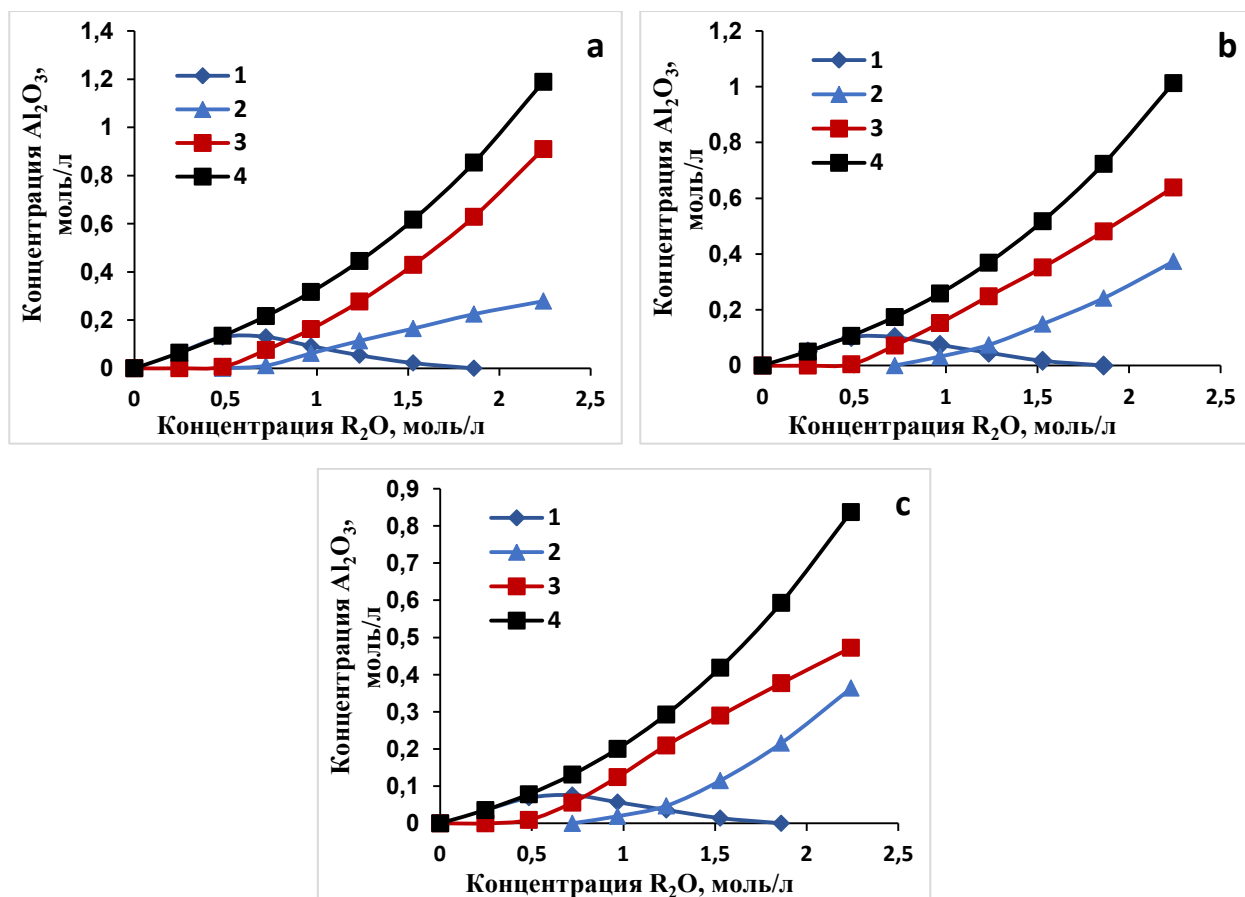


Рисунок 3.13 - Интерполяция зависимостей равновесной концентрации из области с двумя типами ионных равновесий на смежную область с тремя ионными равновесиями при температуре фазового равновесия 60°C для мольной доли калия 0,25 (а), 0,5 (b) и 0,75 (с): 1 - $\text{Al}(\text{OH})_4^-$; 2 - AlO_2^- ; 3 - $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$; 4 - общая концентрация Al_2O_3

В таблице 3.3 представлены результаты расчета концентрации ионов в смешанном алюминатном растворе.

По описанной выше методике была разработана программа для ЭВМ [22], позволяющая определить концентрацию ионов алюминия $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, AlO_2^- и $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$ в натриевых алюминатных растворах по значению концентрации Na_2O при 30, 60 и 95°C в диапазоне концентраций Na_2O от 0 до 3,6 моль/л (для 60 и 95°C), и от 0 до 4,5 моль/л (для 30°C). На первом этапе работы программы происходит расчет равновесной концентрации Al_2O_3 при заданном значении концентрации Na_2O (моль/л) и выбранной температуре по уравнению кривой растворимости гидроксида алюминия для соответствующих условий. Второй этап заключается в расчете новой переменной – разности концентраций Na_2O и Al_2O_3 , далее определяется

уравнение зависимости концентрации Al_2O_3 от разности концентраций Na_2O и Al_2O_3 , происходит вычисление значения производной функции для заданных условий по концентрации Al_2O_3 и Na_2O . На третьем этапе полученное значение производной приравнивается к уравнению (3.15) и затем выполняется совместное решение уравнений (3.14) и (3.15), в результате которого находим значение концентрационной константы Q_2 . Далее происходит расчет концентрации ионов алюминия при совместном решении уравнений (3.9) и (3.10). Результат расчета выводится в соответствующих ячейках в окне программы в виде молярной концентрации и процентном соотношении ионов.

Таблица 3.3 – Равновесная концентрация ионов в системе Na_2O - K_2O - Al_2O_3 - H_2O при участии трёх ионных форм алюминия

Молярная доля K_2O	$[R_2O]$, моль/л	$[Al_2O_3]$, моль/л	Равновесные концентрации ионных форм алюминия в пересчёте на концентрацию Al_2O_3					
			$[Al(OH)_4^-]$		$[Al_2O(OH)_6^{2-}]$		$[AlO_2^-]$	
			моль/л	%	моль/л	%	моль/л	%
0,25	0,247	0,065	0,065	100	0	0	0	0
	0,484	0,135	0,129	95,7	0,006	4,3	0	0
	0,721	0,217	0,130	59,8	0,076	35,1	0,011	5,1
	0,968	0,317	0,092	29,1	0,163	51,4	0,062	19,5
	1,234	0,445	0,054	12,2	0,277	62,2	0,114	25,5
	1,528	0,617	0,022	3,6	0,429	69,6	0,165	26,8
	1,861	0,854	0	0	0,629	73,6	0,225	26,4
	2,242	1,189	0	0	0,910	76,5	0,279	23,5
0,5	0,247	0,050	0,050	100	0	0	0	0
	0,484	0,106	0,102	95,6	0,005	4,4	0	0
	0,721	0,174	0,102	58,7	0,072	41,3	0	0
	0,968	0,258	0,074	28,5	0,153	59,0	0,032	12,5
	1,234	0,369	0,046	12,5	0,248	67,4	0,074	20,2
	1,528	0,518	0,017	3,2	0,352	68,0	0,149	28,8
	1,861	0,723	0	0	0,481	66,5	0,242	33,5
	2,242	1,013	0	0	0,639	63,1	0,374	36,9
0,75	0,247	0,036	0,036	100	0	0	0	0
	0,484	0,078	0,069	88,2	0,009	11,8	0	0
	0,721	0,131	0,076	57,6	0,056	42,4	0	0
	0,968	0,200	0,057	28,3	0,124	62,1	0,019	9,6
	1,234	0,293	0,036	12,4	0,209	71,5	0,047	16,1
	1,528	0,419	0,014	3,2	0,290	69,3	0,115	27,5
	1,861	0,593	0	0	0,377	63,6	0,216	36,4
	2,242	0,837	0	0	0,472	56,4	0,364	43,5

3.4 Выводы к третьей главе

По результатам проведённого исследования можно сделать следующие выводы:

1. установлено, что степень нелинейности изотерм в системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ является показателем усложнения ионного состава алюминатных растворов при участии димеров тетрагидроксикомплексов метаалюминат-ионов, что делает возможным расчёт 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 $[\text{Al}_2\text{O}_3] = f([\text{R}_2\text{O}] - [\text{Al}_2\text{O}_3])$, и позволяет сузить диапазон высказанного модельного представления о совместном существовании мономеров, димеров и дегидратированных метаалюминат-ионов в системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$.

3. Показано существенное расширение области фазовых равновесий при участии димеров тетрагидроксикомплексов метаалюминат-ионов с ростом температуры, а также смещение максимума равновесия при участии димеров в область растворов с пониженной концентрацией щелочного компонента.

ГЛАВА 4 РАСЧЕТ 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

При переработке алюминийсодержащего сырья щелочными способами, в производственных растворах кроме натрия обычно присутствует и калий, поступающий в технологический процесс с исходным сырьем и вспомогательными материалами, включая содо-поташную смесь Ачинского глинозёмного комбината, которая поступает в спекательную ветвь уральских заводов, работающих по схеме Байер-спекание. Понятно, что при переработке нефелиновых руд и концентратов калий является высоколиквидным компонентом сырья и обеспечивает получение товарной продукции высокой стоимости. В тоже время, значительное количество калия накапливается в технологических потоках глинозёмного производства и определяет их ключевые свойства, в том числе растворимость целого ряда технологических продуктов. При этом присутствие калия влияет не только на равновесные составы технологических систем, но и на механизм формирования осадков, что имеет исключительное значение применительно к выделению гидроксида алюминия. В целом ряде отечественных и зарубежных исследований отмечается заметное влияние этого компонента на фракционный состав осаждаемого гидроксида алюминия и морфологию образующихся кристаллов гиббсита. В то же время отсутствие данных о растворимости алюминия в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ не позволяет провести полноценный анализ процесса кристаллизации, как по условиям пересыщения системы, так и степени разложения исходного раствора.

В связи с этим представляет заметный интерес определение растворимости Al_2O_3 в смешанных растворах по составу щелочных металлов, особенно в области концентраций, применяемых для осаждения гидроксида алюминия.

4.1 Методика расчёта и экспериментального определения равновесного состава 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

В методологическом плане изучение равновесного состава смешанных натрий-калиевых алюминатных растворов может и должно опираться на хорошо известные результаты изучения двух частных разрезов четырёхкомпонентной системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$, отвечающих тройным системам при участии одного щелочного металла $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$, исследование которых продолжается до настоящего времени с применением современных высокотехнологичных методов [160, 144]. Нет сомнений, что большей изученностью и значимостью для переработки бесщелочного сырья отличается система $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$, применительно к которой создана широко востребованная промышленностью термодинамическая модель растворимости гиббсита в щелочных растворах, содержащих заметное количество технологических примесей, включая анионы $(\text{SO}_4)^{2-}$; Cl^- ; $(\text{CO}_3)^{2-}$; $(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$ [169]. При этом авторами была использована хорошо известная экспериментальная методика подхода к состоянию равновесия сверху и снизу, т.е. путём растворения гидроксида алюминия в ненасыщенных алюминатных растворах, а также осаждения на затравке при использовании пересыщенных растворов. В отсутствие органических примесей эти методики дают высокий уровень сходимости результатов, но требуют значительного времени (14 суток) для подхода к состоянию равновесия даже при повышенных температурах. Наличие органических примесей в растворе делает практически недостижимым подход к состоянию равновесия из пересыщенного состояния, что приводит к необходимости использования метода растворения в ненасыщенных растворах. Высокая длительность подхода (3 недели) к состоянию равновесия при температуре $60\text{ }^\circ\text{C}$ также отмечалась в одном из первых исследований системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ с увеличением продолжительности

до 6 недель при 30 °С [146]. Особый технический интерес представляют сведения об объёмных концентрациях равновесных растворов с учётом их практического использования в заводских условиях, но соответствующие данные ограничены буквально несколькими первоисточниками, рисунок 4.1 [53, 5].

Доступные данные о равновесии в системе $K_2O-Al_2O_3-H_2O$ крайне малочисленны, а сами исследования заметно отличаются в методологическом плане [146, 132, 160]. При этом все исследователи сходятся во мнении о более высокой скорости достижения равновесия по сравнению с системой на основе гидроксида натрия. На рисунке 4.2 приведены результаты экспериментального определения равновесного состава щелочных калий-алюминатных растворов при участии гипбсита в качестве твёрдой фазы. Заметные расхождения в приведённых результатах по-нашему мнению могут быть связаны с отличиями в методике проведённых исследований. Так изотерма (1) на рисунке 4.2 получена методом разложения пересыщенных алюминатных растворов, полученных при растворении химически чистого алюминия в калиевой щёлочи [132]. Изотерма (2) на рисунке 4.2 получена методом растворения очищенного от примесей гидроксида алюминия в растворе КОН [146], а изотерма (3) получена путём растворения гидроксида алюминия технической чистоты в растворе КОН, содержащем заметное количество примеси K_2CO_3 [160]. Эти результаты позволяют предположить о существенном влиянии крупности частиц гидроксида алюминия на его растворимость согласно изотерме (1), с учётом его высокой дисперсности в результате гомогенного образования центров кристаллизации при самопроизвольном гидролизе алюминатных растворов. Изотермы (2) и (3) лишены такой связи в виду использования хорошо окристаллизованного гидроксида алюминия, что сближает результаты их экспериментального определения. Заметные отличия наблюдаются только в области повышенных концентраций, как результат влияния ионной силы растворов, содержащих примесь карбоната калия.

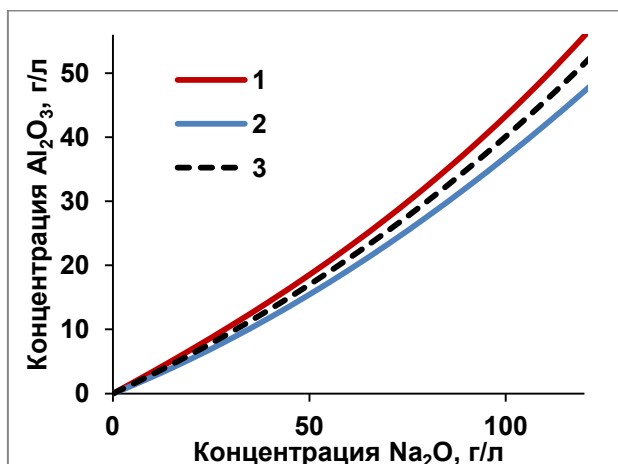


Рисунок 4.1 - Изотермы растворимости в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ при $60\text{ }^\circ\text{C}$ по данным различных исследователей: 1 – [53]; 2 - [5]; 3- усреднённое значение изотермы

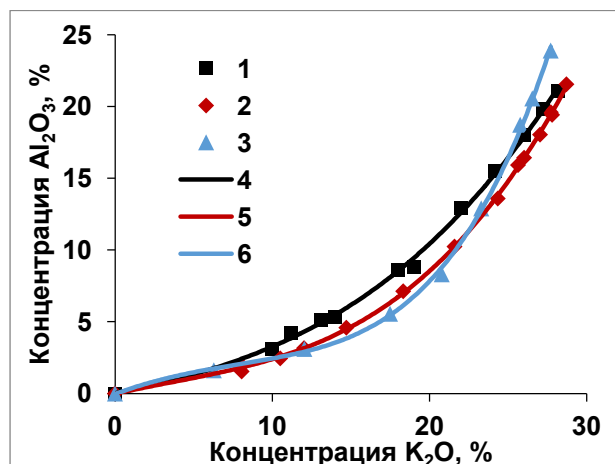


Рисунок 4.2 - Изотермы растворимости в системе $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ при $60\text{ }^\circ\text{C}$ по данным различных исследователей: 1 – [132]; 2 - [146]; 3- [160]; 4, 5 и 6 – соответственно линии аппроксимирующих функций

Ориентировочные значения растворимости для растворов с различной мольной долей K_2O были рассчитаны на основе правила аддитивности, формальное выражение которого можно представить в следующем виде (4.1):

$$S = \sum \alpha_i S_i \quad (4.1)$$

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 $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ это позволяет получить уравнение для ориентировочной оценки равновесной концентрации Al_2O_3 по данным о равновесии в соответствующих тройных системах (4.2):

$$[\text{Al}_2\text{O}_3]_R = [\text{Al}_2\text{O}_3]_N \cdot (1 - n_K) + [\text{Al}_2\text{O}_3]_K \cdot (n_K), \quad (4.2)$$

где $[\text{Al}_2\text{O}_3]_N$ – равновесная концентрация Al_2O_3 в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$;

$[\text{Al}_2\text{O}_3]_K$ – равновесная концентрация Al_2O_3 в системе $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$;

$[Al_2O_3]_R$ - 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 определения равновесного состава алюминатных растворов при постоянной температуре и при приближенных к реальным условиям технологических процессов глиноземного производства была использована реакторная система H.E.L. Auto-MATE II (рисунок 4.3). Система состоит из четырех стальных реакторов ёмкостью по 500 мл, тефлоновых крышек с шестью технологическими отверстиями и прижимными кольцами для обеспечения герметичности. Также крышки реакторов снабжены гнездами для подключения обратных холодильников для возврата конденсата, что позволяет постоянный объем жидкости в реакторе. Охлаждение водяных паров происходит за счет циркуляции охлаждающей жидкости в дополнительном контуре, подключенном к элементу Пельтье.

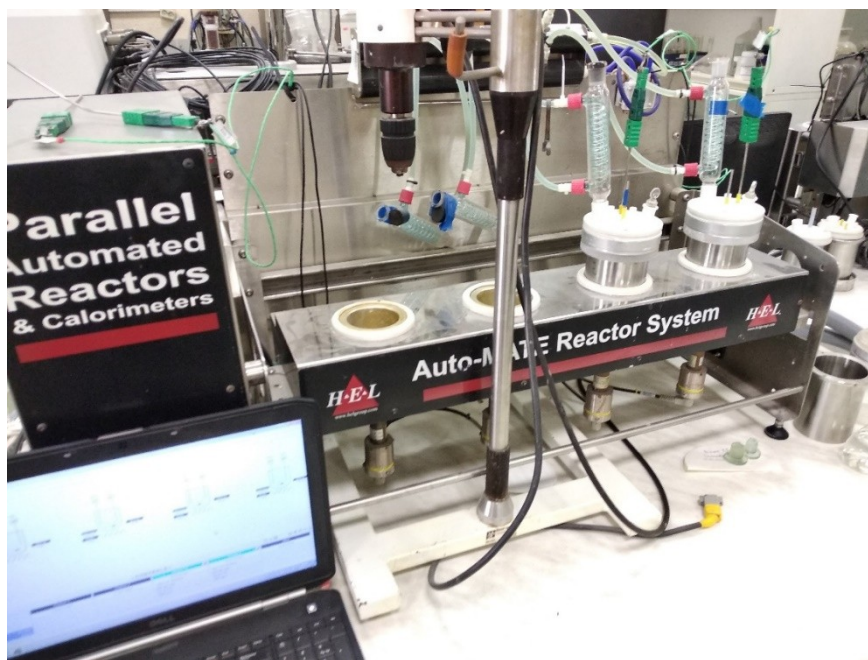


Рисунок 4.3. - Параллельная система автоматических реакторов H.E.L. Auto-MATE

Для осуществления перемешивания раствора в рабочую зону реактора погружались магнитные мешалки. Магнитный привод позволял регулировать скорость вращения от 100 до 1500 об/мин.

В каждой термостатируемой ячейке системы установлен независимый нагревательный элемент, оборудованный температурным датчиком, который позволяет контролировать температуру рубашки. Для контроля температуры раствора можно ввести дополнительную термопару через технологическое отверстие крышки. За счет эффекта инерции нагрева, может наблюдаться перегрев системы, что может негативно повлиять на результаты опытов, проходящих при температурах близким к температуре кипения раствора. В целях предотвращения перегрева реакторов в системе применяется жидкостное охлаждение (термостатирование). Охлаждение реакторной системы осуществляется термостатом Julabo FP50 NE v.2, за счет циркуляции теплоносителя – силиконового масла. Температура системы может варьироваться от -20 до 160 °С. Для каждого отдельного реактора скорость нагрева и охлаждения может быть установлена независимо, однако максимальная разность температур реакторов не должна достигать 100°С. Система позволяет варьировать скорость нагрева от 0,02 до 5°С/мин, точность измерения и поддержания температуры равна $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

Механическая активация гидроксида алюминия проводилась в планетарной мельнице «Pulverezette 6» (Fritsch). Контроль влажности затравочного гидроксида выполнялся с использованием весового анализатора «МОС-120Н» (Shimadzu). Для определения гранулометрического состава осадка гидроксида алюминия и среднего медианного диаметра частиц, как его усреднённой характеристики, был использован лазерный анализатор «Mastersizer-2000» (Malvern, Великобритания).

Для аналитического контроля состава алюминатного раствора были использованы хорошо известные методики химического анализа, основанные на кислотно-основном титровании при определении концентрации общей и

каустической щёлочи, а также метод обратного комплексометрического титрования при определении концентрации оксида алюминия.

Перед началом анализа алюминатных растворов на содержание в них каустической щелочи пробу исходного раствора разбавляли в пропорциях 20/1. В коническую колбу объемом 500 мл отбиралась аликвота исследуемого раствора объемом 10 мл, добавлялось 100 мл дистиллированной воды, после этого в колбу добавляли 5 мл 10%-ного раствора хлорида бария (BaCl_2). Затем в раствор добавляли фенолфталеин до появления малиновой окраски. Получившейся раствор титровали раствором соляной кислоты концентрацией 0,1 М до полного исчезновения малиновой окраски. Концентрация каустической щелочи определялась по следующему уравнению (4.3):

$$[\text{Na}_2\text{O}_к] = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot T_{\text{HCl}} \cdot n_p \cdot 10^3}{V_{\text{Ал}}}, \quad (4.3)$$

где V_{HCl} – объем соляной кислоты, израсходованной на титрование;

T_{HCl} – титр 0,1 М соляной кислоты по Na_2O , $T_{\text{HCl}} = 3,1 \cdot 10^{-3}$ г/мл;

$V_{\text{Ал}}$ – объем аликвоты.

Анализ алюминатных растворов на содержание в них алюминия проводился методом обратного титрования с Трилоном Б. В коническую колбу объемом 500 мл отбиралась аликвота исследуемого раствора объемом 10 мл, добавлялось 200 мл дистиллированной воды, после этого в колбу добавляли 20 мл раствора Трилона Б концентрацией 0,05 М, после чего получившийся раствор доводили до кипения. После кипячения, в горячий раствор добавляли 10 капель ксиленового оранжевого и подвергали нейтрализации раствором соляной кислоты (1:1) до перехода окраски в желтый. Затем в раствор добавляли 20 мл ацетатного буфера и повторно кипятили в течении 3 минут. Остывшую пробу титровали раствором азотно-кислого цинка концентрацией 0,05 М до перехода окраски в розовую. Концентрация алюминия определялась по следующему уравнению (4.4):

$$[Al_2O_3] = \frac{(V_{TpB} - V_{Zn}) \cdot T_{TpB} \cdot n_p \cdot 10^3}{V_{Al}}, \quad (4.4)$$

где V_{TpB} – объем Трилона Б;

V_{Zn} – объем азотнокислого цинка, израсходованного на титрование;

T_{TpB} – титр раствора Трилона Б (0,05 М), $T_{TpB} = 2,55 \cdot 10^{-3}$ г/мл.

4.2 Результаты экспериментального определения равновесного состава в частных разрезах системы $Na_2O-K_2O-Al_2O_3-H_2O$ с заданной мольной долей K_2O и их обсуждение

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 при постоянной температуре 60 С. Рабочий раствор с заданной мольной долей калия готовили в мерном пластиковом стакане объемом 500 мл. В стакан наливали 250 мл дистиллированной воды, в которой растворяли расчетное количество NaOH марки ЧДА (ГОСТ 4328-77) и КОН марки ЧДА (ГОСТ 24363-80), затем доводили общий объем раствора до 300 мл дистиллированной водой. Необходимое количество NaOH и КОН определяли по следующей методике:

1. Определение требуемой концентрации щелочи с учетом молярной доли калия по уравнению (4.5):

$$C_M(R_2O) = \frac{C(R_2O)}{(1-n(K_2O)) \cdot 62 + (94 \cdot n(K_2O))} \quad (4.5)$$

где $C_M(R_2O)$ – заданная концентрация щелочи, моль/л;

$C(R_2O)$ - заданная концентрация щелочи г/л;

$n(K_2O)$ – мольная доля калия в растворе, 62 и 94 – молярные массы Na_2O и K_2O , соответственно.

2. Определение молярных концентраций отдельных щелочных компонентов (4.6, 4.7):

$$C_M(\text{Na}_2\text{O}) = C_M(\text{R}_2\text{O}) \cdot (1 - n(\text{K}_2\text{O})) \quad (4.6)$$

$$C_M(\text{K}_2\text{O}) = C_M(\text{R}_2\text{O}) \cdot n(\text{K}_2\text{O}) \quad (4.7)$$

где $C_M(\text{Na}_2\text{O})$ и $C_M(\text{K}_2\text{O})$ – молярные концентрации Na_2O и K_2O , соответственно, моль/л.

3. Вычисление массы Na_2O и K_2O в рабочем растворе (4.8, 4.9):

$$m(\text{Na}_2\text{O}) = C_M(\text{Na}_2\text{O}) \cdot 62 \cdot V \quad (4.8)$$

$$m(\text{K}_2\text{O}) = C_M(\text{R}_2\text{O}) \cdot 94 \cdot V \quad (4.9)$$

где V – объем раствора, л.

4. Определение требуемой массы NaOH и KOH (4.10, 4.11):

$$m(\text{NaOH}) = m(\text{Na}_2\text{O}) \cdot \frac{80}{62} \quad (4.10)$$

$$m(\text{KOH}) = m(\text{R}_2\text{O}) \cdot \frac{112}{94} \quad (4.11)$$

В рабочие растворы щелочи добавляли навеску смеси заводского $\text{Al}(\text{OH})_3$ и механически активированного гидроксида алюминия. Затем, растворы выдерживали при температуре 60°C в стальных реакторах емкостью 500 мл. Раствор из реактора отбирали сухой пипеткой, фильтровали и разбавляли в 20 раз. Разбавленный раствор анализировали на содержание Al_2O_3 объемным комплексометрическим методом с трилоном Б. Равновесие считалось установившимся, если показания последовательных проб отличались между собой не более чем на 0,5%.

Условие $[\text{R}_2\text{O}] = [\text{Na}_2\text{O}] + [\text{K}_2\text{O}]$, а также требование по величине мольной доли K_2O согласно уравнению $n_K = [\text{K}_2\text{O}]/([\text{K}_2\text{O}] + [\text{Na}_2\text{O}]94/62)$, обеспечивают получение экспериментальных данных для построения изотерм растворимости в заданном диапазоне концентраций щелочного компонента со средневзвешенной молекулярной массой M_R , определяющей частный разрез четырехкомпонентной системы. Кинетические кривые растворения гиббсита в растворе приведены на рисунке 4.4 и в таблицах 4.1.1-4.1.4. Значение концентрации щелочного компонента 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 [140, 84].

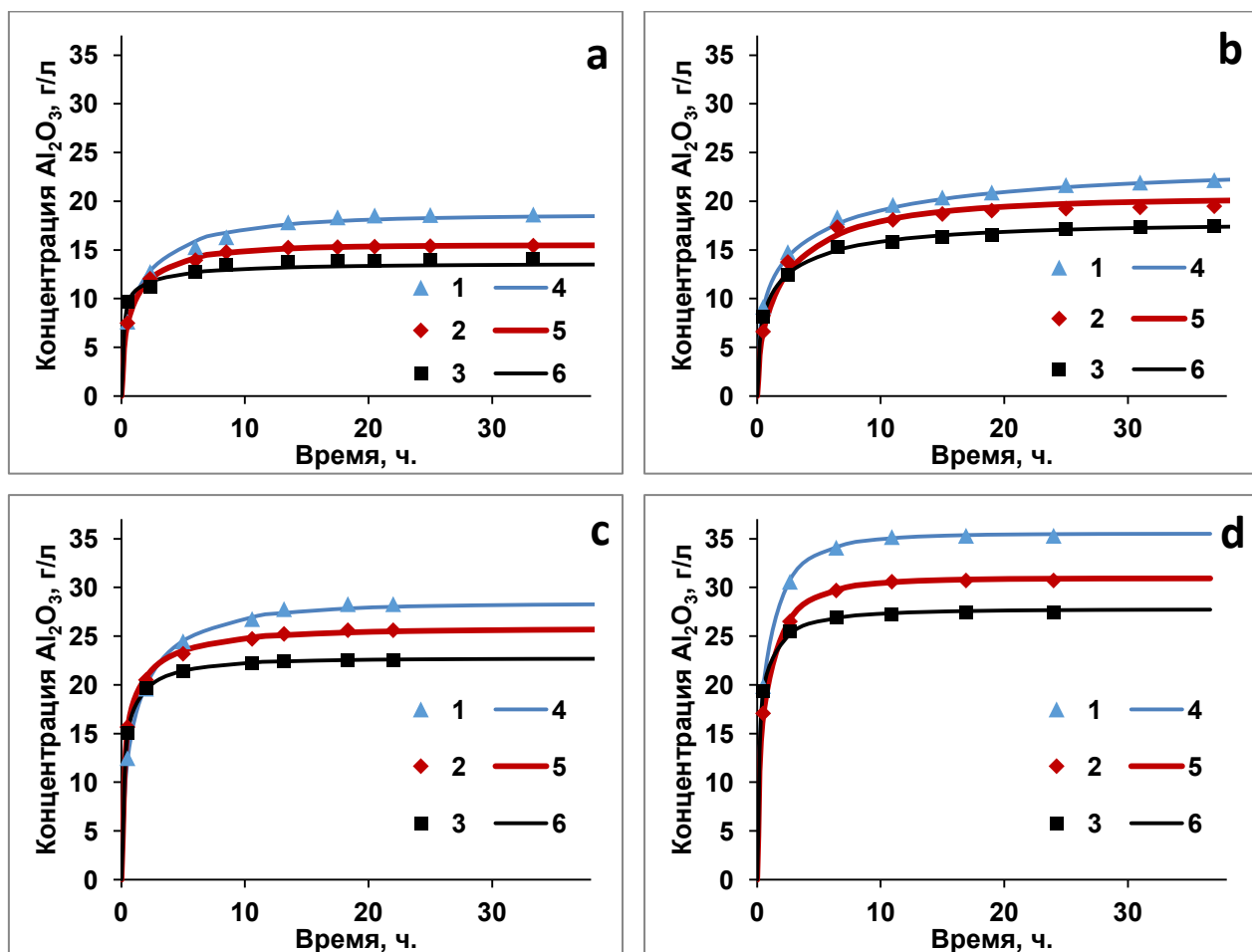


Рисунок 4.4 - Растворимость гидроксида алюминия в зависимости от продолжительности эксперимента и при концентрации щелочи ≈ 60 г/л (а), ≈ 80 г/л (б), ≈ 100 г/л (с) и ≈ 120 г/л (д) для различной мольной доли K_2O : 1 – 0,25; 2 – 0,5; 3 – 0,75, кривые 4, 5 и 6 – соответственно экстраполяция данных.

Таблица 4.1.1 – Растворимость гидроксида алюминия в зависимости от продолжительности эксперимента для различной мольной доли K_2O (n_K), при концентрации щелочи ≈ 60 г/л.

Время		Концентрация Al_2O_3 , г/л		
ч.	мин.	$n_K=0,25$	$n_K=0,5$	$n_K=0,75$
0,5	30	7,65	7,5	9,69
2,3	140	12,75	12,05	11,22
6	360	15,3	13,96	12,73
8,5	510	16,32	14,79	13,51
13,5	810	17,85	15,25	13,77
17,5	1050	18,36	15,3	13,85
20,5	1230	18,55	15,35	13,93
25	1500	18,6	15,4	14,01
33,3	2000	18,65	15,45	14,09

Таблица 4.1.2 – Растворимость гидроксида алюминия в зависимости от продолжительности эксперимента для различной мольной доли K_2O (n_K), при концентрации щелочи ≈ 80 г/л.

Время		Концентрация Al_2O_3 , г/л		
ч.	мин.	$n_K=0,25$	$n_K=0,5$	$n_K=0,75$
0,5	30	9,18	6,63	8,16
2,5	150	14,79	13,77	12,49
6,5	390	18,36	17,34	15,3
11	660	19,63	18,1	15,81
15	900	20,4	18,7	16,32
19	1140	20,91	19,05	16,57
25	1500	21,67	19,25	17,21
31	1860	21,93	19,38	17,34
37	2220	22,18	19,5	17,46

Таблица 4.1.3 – Растворимость гидроксида алюминия в зависимости от продолжительности эксперимента для различной мольной доли K_2O (n_K), при концентрации щелочи ≈ 100 г/л.

Время		Концентрация Al_2O_3 , г/л		
ч.	мин.	$n_K=0,25$	$n_K=0,5$	$n_K=0,75$
0,5	30	12,49	15,68	15,04
2	120	19,63	20,52	19,63
5	300	24,48	23,2	21,42
10,58	635	26,77	24,73	22,18
13,16	790	27,79	25,24	22,44
18,33	1100	28,3	25,62	22,56
22	1320	28,3	25,62	22,56

Таблица 4.1.4 – Растворимость гидроксида алюминия в зависимости от продолжительности эксперимента для различной мольной доли K_2O (n_K), при концентрации щелочи ≈ 120 г/л.

Время		Концентрация Al_2O_3 , г/л		
ч.	мин.	$n_K=0,25$	$n_K=0,5$	$n_K=0,75$
0,5	30	19,89	17,085	19,38
2,66	160	30,6	26,52	25,5
6,41	385	34,1	29,7	26,92
10,91	655	35,19	30,6	27,28
16,9	1015	35,32	30,72	27,41
24	1440	35,32	30,73	27,42

В качестве конечного результата были использованы средние значения указанных математических приближений, которые приведены на рисунке 4.5

и были использованы для сравнения с расчётными величинами, полученными на основе метода аддитивности для частных разрезов системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$.

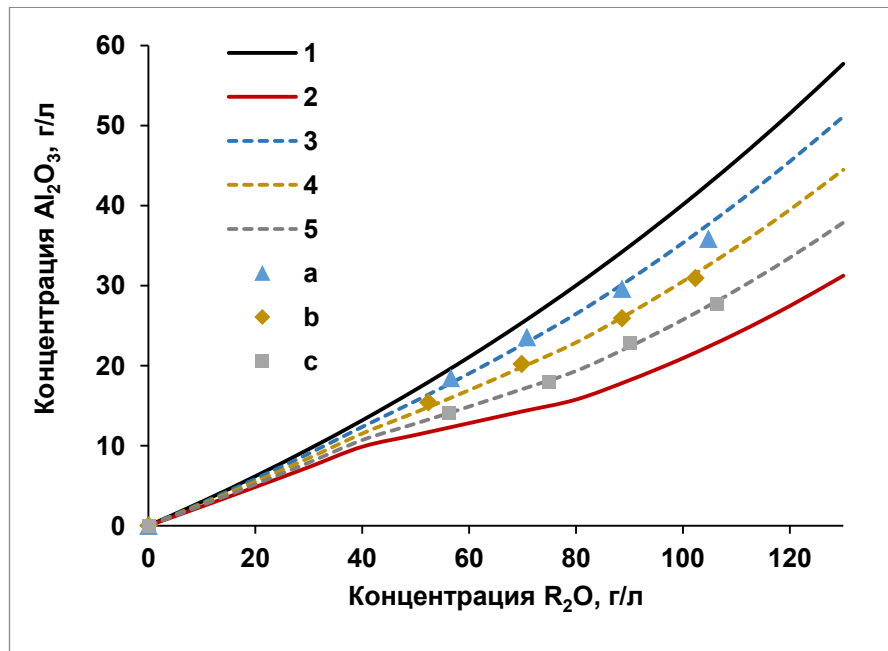


Рисунок 4.5 - Экспериментальные и расчётные данные о равновесных составах растворов при температуре $60\text{ }^\circ\text{C}$ в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$: 1 и 2 – экспериментальные для $n_K = 0$ и $1,0$; 3, 4 и 5 – расчётные данные для $n_K = 0,25$; $0,5$ и $0,75$; a, b, c – экспериментальные данные соответственно для $n_K = 0,25$; $0,5$ и $0,75$

Экспериментальное исследование процесса гидролиза выполнялось при постоянной температуре. Сопоставление расчётных и экспериментальных данных для фазовых равновесий при температуре $60\text{ }^\circ\text{C}$ в этих частных разрезах приведено в таблице 4.2, что позволяет говорить об их хорошей и даже высокой сходимости, позволяющей рассчитывать на возможность эффективного использования расчётного метода применительно к иным температурам и частным разрезам данной четырёхкомпонентной системы.

Таблица 4.2 – Сопоставление расчётных и экспериментальных данных для равновесных составов алюминатно-щелочных растворов при температуре 60 °С в системе Na₂O-K₂O-Al₂O₃-H₂O

Экспериментальные данные о составе равновесных алюминатно-щелочных растворов			Расчётное значение [Al ₂ O ₃], г/л	Средне- квадратичное отклонение [Al ₂ O ₃], %
n _K	[R ₂ O], г/л	[Al ₂ O ₃], г/л		
0,25	56,57	18,46	18,42	0,2
	70,8	23,57	23,59	0,1
	87,9	29,62	29,92	1,0
	104,77	35,86	37,69	5,1
0,5	52,36	15,4	14,83	3,8
	69,83	20,2	19,81	2,0
	88,6	25,91	26,13	0,9
	102,33	30,93	31,54	2,0
0,75	56,18	14,09	14,08	0,1
	74,88	17,9	18,18	1,6
	90,12	22,83	22,52	1,4
	106,32	27,74	28,09	1,2

4.3 Показатели и закономерности разложения метастабильных алюминатных растворов на затравке синтетического гиббсита в системе Na₂O-K₂O-Al₂O₃-H₂O

Экспериментальное исследование процесса гидролиза выполнялось при постоянной температуре 60 °С применительно к разложению метастабильных алюминатных растворов одностипного состава с расчётной концентрацией Al₂O₃ 120 г/л и каустическим модулем исходного раствора $1,6 = (v_K + v_N)/(v_A)$, где v_A – число молей Al₂O₃. Для этого по известной методике готовились концентрированные алюминатные растворы в системе Na₂O-Al₂O₃-H₂O и K₂O-Al₂O₃-H₂O, с расчётным каустическим модулем 1,6 и обладающие метастабильной устойчивостью в условиях хранения при комнатной температуре. В качестве исходных реагентов были использованы гидроксид натрия и калия марки ЧДА, заводской гидроксид алюминия с содержанием SiO₂ < 0,013%; Fe₂O₃ < 0,02%; Σ(Na₂O+K₂O) < 0,26%. Тогда для приготовления разбавленного раствора с заданной мольной долей K₂O,

необходимые объемы исходных концентрированных растворов определяются следующими соотношениями (4.12):

$$V_1 A_1 + V_2 A_2 = 120 V_3; \quad \frac{V_2 K_2}{94} \left/ \left(\frac{V_1 N_1}{62} + \frac{V_2 K_2}{94} \right) \right. = n_k, \quad (4.12)$$

где V_1 , V_2 – соответственно требуемые объемы алюминатных щелочных растворов, приготовленных в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$, 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. Для этого проба заводского гидроксида алюминия, полученного способом декомпозиции, высушивалась до постоянной массы при температуре не выше 70°C , и подвергалась выделению фракции $(-60+40)$ мкм методом виброситового рассева, что обеспечивало стабильность указанных свойств и постоянство начальной величины удельной поверхности затравки на единицу объема жидкой фазы.

Экспериментальное исследование процесса самопроизвольного гидролиза растворов в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ выполнялось для растворов известного состава, который уточнялся по результатам аналитического контроля. Количество затравочного гидроксида находилось на постоянном уровне и составляло 100 г/л алюминатного раствора независимо от мольной доли K_2O в смеси щелочных компонентов. Продолжительность процесса декомпозиции составляла 24 часа, с отбором проб на анализ в нулевой момент времени и далее через 1,5; 3; 6; 9; 12 и 24 часа от начала эксперимента. Твёрдые продукты гидролиза по окончании

процесса отфильтровывались, промывались и анализировались для определения фракционного состава и среднего медианного размера частиц.

Экспериментальные и расчётные результаты, приведённые на рисунках 4.6, 4.7 и в таблице 4.3, 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. В то же время можно отметить незначительное влияние примеси калия на кинетику и достижение предельных значений концентрации Al_2O_3 в системе с мольной долей K_2O от 0,0 до 0,25 (рисунок 4.6), что исключает достижение равновесных составов и требует дальнейшей изотермической выдержки для установления растворимости. В преимущественно калиевых растворах с мольной долей K_2O от 0,75 до 1,0 влияние примеси натрия имеет существенно более выраженный характер, как по скорости осаждения гидроксида алюминия, так и величине концентрации Al_2O_3 в конце изотермической выдержки. При этом за 24 часа гидролитического разложения раствора с $nK = 0,75$ его состав оказывается заметно ближе к расчётной изотерме, чем раствор с $nK = 0,25$, а в системе $K_2O-Al_2O_3-H_2O$ уже через 9 часов от начала процесса состав раствора достигает равновесных значений по данным ранее выполненных исследований, рисунок 4.7 [146, 160]. 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.

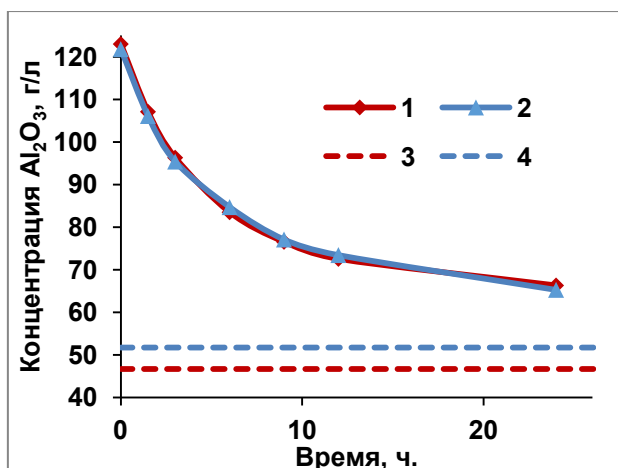


Рисунок 4.6 - Кинетика подхода к состоянию равновесия при температуре 60 °С преимущественно натриевой системы: 1 – для $n_K = 0$; 2 - для $n_K = 0,25$; 3 и 4 – соответственно равновесные составы

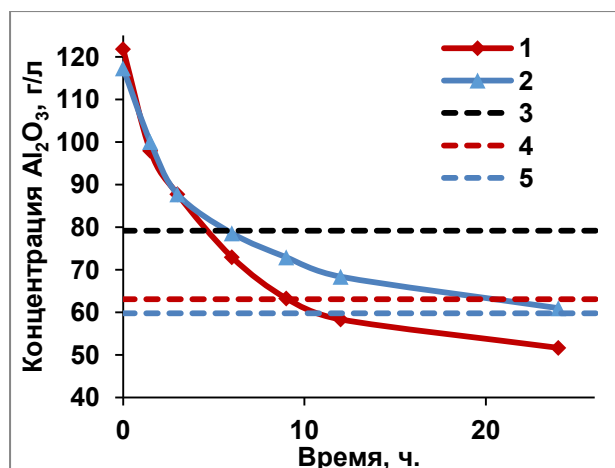


Рисунок 4.7 - Кинетика подхода к состоянию равновесия при температуре 60 °С преимущественно калиевой системы: 1 – для $n_K = 1$; 2 - для $n_K = 0,75$; 3, 4 и 5 – соответственно равновесные составы для $n_K = 1$ по данным [115] и [108, 173] (рис. 4.2), и для $n_K = 0,75$

Таблица 4.3 – Кинетика гидролитического разложения алюминатных растворов по величине концентрации Al_2O_3

Продолжительность процесса, часы	Концентрация Al_2O_3 в растворе по результатам аналитического контроля при гидролитическом разложении растворов с различной мольной долей K_2O (n_K), г/л							
	$n_K = 0$	$n_K = 0,1$	$n_K = 0,2$	$n_K = 0,25$	$n_K = 0,33$	$n_K = 0,5$	$n_K = 0,75$	$n_K = 1$
0	123	120,5	121,38	121,8	121,89	121,8	117,3	121,8
1,5	107,1	106,08	105,06	106,1	102	103,02	100	97,92
3	97,41	95,88	95,88	95,4	91,8	93,84	87,7	87,72
6	83,5	87,2	88,6	84,7	80,45	80,58	78,54	72,93
9	78,54	80,6	81	77,1	73,8	75,4	72,9	63,24
12	72,54	76,5	74,16	73,44	69,65	71,5	68,34	58,32
24	66,3	67,3	66,62	65,28	64,24	65,03	60,95	51,64

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 4.8 и в таблицах 4.4 и 4.5. При этом расчёт практической (η) и теоретической (η_T) степени разложения, а также степени разложения в % от теоретической величины (η_{OT}), выполнялся по упрощённым формулам, не учитывающим частичное изменение объёма раствора в ходе процесса (4.13):

$$\eta = 100(A_0 - A_t)/A_0; \eta_T = 100(A_0 - [A_R])/A_0; \eta_{от} = 100\eta / \eta_T, \quad (4.13)$$

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 .

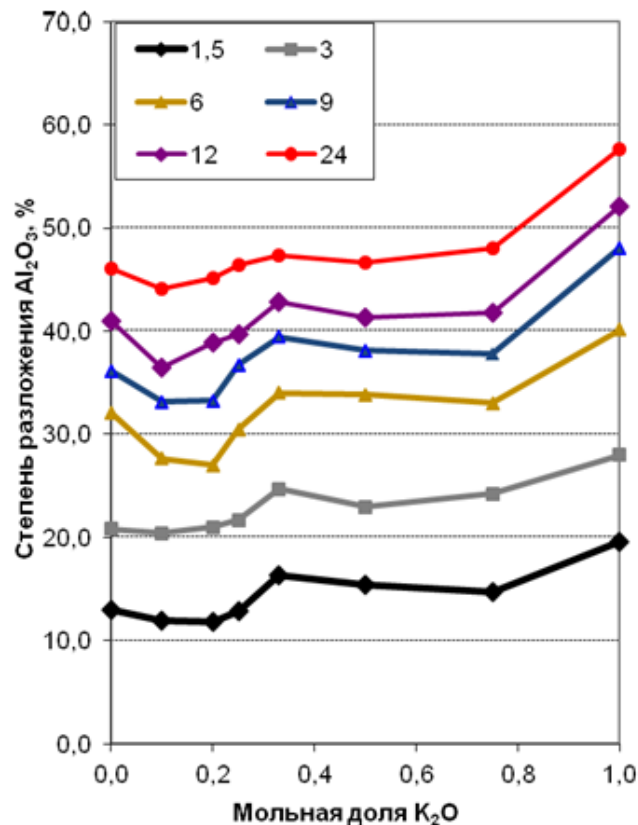


Рисунок 4.8 - Показатели гидролитического разложения алюминатных растворов в системе $Na_2O-K_2O-Al_2O_3-H_2O$ в зависимости от мольной доли K_2O для продолжительности процесса, указанной в легенде: 1,5; 3; 6; 9; 12 и 24 часа

Таблица 4.4 – Степень разложения алюминатных растворов в системе $Na_2O-K_2O-Al_2O_3-H_2O$ в зависимости от мольной доли K_2O .

Продолжительность процесса, часы	Степень разложения Al_2O_3 в растворе по результатам аналитического контроля при различной мольной доле K_2O (n_K), %							
	$n_K = 0$	$n_K = 0,1$	$n_K = 0,2$	$n_K = 0,25$	$n_K = 0,33$	$n_K = 0,5$	$n_K = 0,75$	$n_K = 1$
1,5	12,9	12,0	11,8	12,9	16,3	15,4	14,7	19,6
3	20,8	20,4	21,0	21,7	24,7	23,0	24,2	28,0
6	32,1	27,6	27,0	30,5	34,0	33,8	33,0	40,1
9	36,1	33,1	33,3	36,7	39,5	38,1	37,9	48,1
12	41,0	36,5	38,9	39,7	42,9	41,3	41,7	52,1
24	46,1	44,1	45,1	46,4	47,3	46,6	48,0	57,6

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. При этом возникновение особой точки для $n_K = 0,33$ может быть связано с фактором, имеющим влияние на кинетические показатели массовой кристаллизации и, следовательно, изменениями в морфологии и гранулометрическом составе продуктов гидролиза. Это предположение в полной мере подтверждается результатами анализа фракционного состава осадка гидроксида алюминия для времени осаждения 24 часа, что позволяет установить тесную корреляцию степени разложения растворов и величины среднего медианного размера частиц в зависимости от мольной доли калия в растворе, рисунок 4.9.

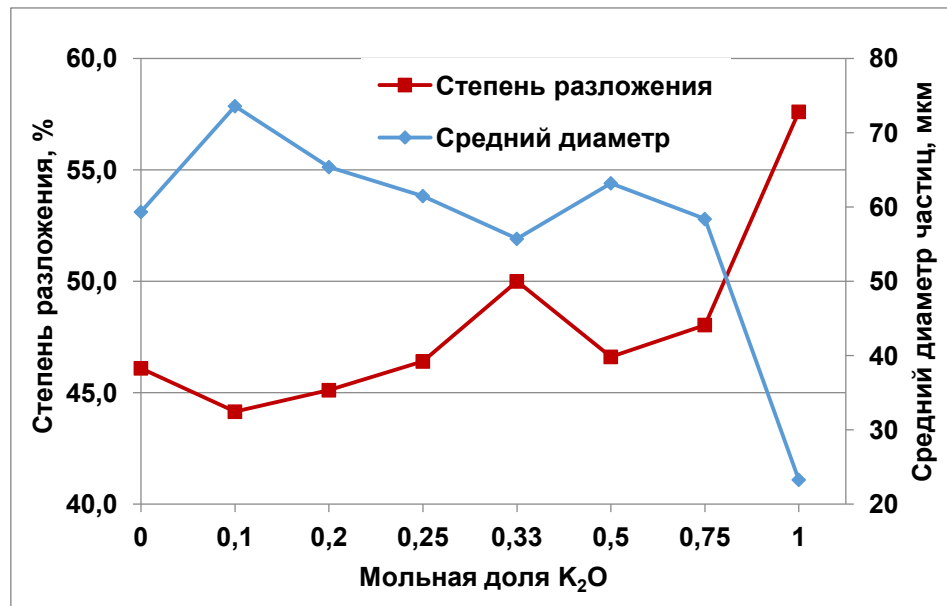


Рисунок 4.9 - Степень разложения алюминатных растворов и средний медианный диаметр частиц осадка для продолжительности гидролиза 24 часа в зависимости от мольной доли K_2O в растворе

Так как размер частиц при массовой кристаллизации, в первую очередь, определяется ростовыми процессами, зависящими от величины удельного пересыщения системы на единицу затравочной поверхности, то

для оценки значимости этого фактора был выполнен расчёт равновесного состава алюминатных растворов в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ по уравнению (4.1). Результаты расчётов приведены на рисунке 4.10, которые позволяют установить величину абсолютного пересыщения ($\alpha = A_0 - [A_R]$) и степень пересыщения ($\gamma = A_0/[A_R]$), определяющих механизм ростовых процессов, а также дать сравнительную характеристику показателей гидролиза алюминатных растворов в зависимости от мольной доли калия в растворе, таблица 4.3. При этом ряды линий 6-10 на рисунке 4.10 представляют собой составы с постоянным каустическим отношением, удовлетворяющие следующему условию для растворов с различной мольной долей K_2O (4.14):

$$(v_K + v_N)/(v_A) = (102R_0)/(M_R A_0) = 1,6; \quad (4.14)$$

где R_0 – начальная концентрация R_2O в алюминатном щелочном растворе смешанного состава со средневзвешенной молекулярной массой щелочных металлов M_R в пересчёте на оксиды.

Тогда для расчётного или экспериментально установленного состава исходных растворов, это делает возможным определение величины пересыщения растворов, относительно изотермы растворимости для системы с соответствующей мольной долей K_2O . Например, на рисунке 4.10, на пересечении пунктирной линии и соответствующих лучей (ряды линий 6-10) устанавливаются начальные составы алюминатных растворов в зависимости от n_K , что позволяет определить их пересыщение относительно соответствующей изотермы при той же концентрации R_2O , таблица 4.3. Полученные результаты устанавливают достаточно близкие начальные значения абсолютного пересыщения и степени (коэффициента) пересыщения с изменением мольной доли K_2O , что позволяет предполагать их недостаточно высокую значимость с позиций влияния на кинетику кристаллизации и интенсивность зародышеобразования. 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 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ к $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$. Данное предположение имеет многочисленные косвенные подтверждения, но нуждается в окончательной проверке на основе определения ионного состава алюминатных растворов [144, 127].

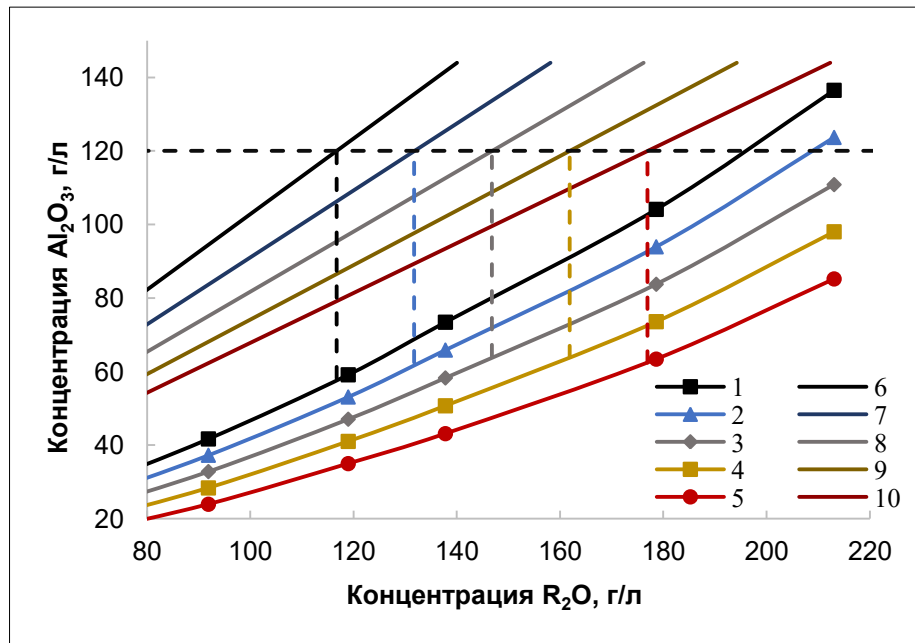


Рисунок 4.10 - Расчётные изотермы растворимости Al_2O_3 в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ при $60\text{ }^\circ\text{C}$ (ряд 1 - 5) и составы алюминатных растворов с постоянным каустическим модулем 1,6 (ряд 6 - 10) в зависимости от мольной доли K_2O в растворе: ряд 1 и 6 ($n_{\text{K}} = 0$); ряд 2 и 7 ($n_{\text{K}} = 0,25$); ряд 3 и 8 ($n_{\text{K}} = 0,5$); ряд 4 и 9 ($n_{\text{K}} = 0,75$); ряд 5 и 10 ($n_{\text{K}} = 1$)

Таблица. 4.5 – Начальные условия и показатели гидролитического разложения алюминатных растворов в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ при температуре процесса $60\text{ }^\circ\text{C}$ и его продолжительности 24 часа

Начальные условия реализации процесса гидролиза				Показатели гидролиза для продолжительности процесса 24 часа				
n_{K}	$[\text{A}_R]$, г/л	α , г/л	γ	η , %	$\eta_{\text{г}}$, %	$\eta_{\text{от}}$, %	$(\text{A}_0-\text{A}_{24})$, г/л	$(\text{A}_{24}-[\text{A}_R])$, г/л
0	58,15	61,85	2,12	46,10	51,54	89,43	56,7	8,15
0,1	59,89	60,11	2,01	44,15	50,09	88,14	53,2	7,41
0,2	61,61	58,39	1,97	45,11	48,66	92,72	54,76	5,01
0,25	62,45	57,55	1,95	46,40	47,96	96,76	56,52	2,83
0,33	62,74	57,26	1,94	47,30	47,72	99,12	57,65	1,50
0,5	64,17	55,83	1,89	46,61	46,53	100,18	56,77	0,86
0,75	63,86	56,14	1,83	48,04	46,78	102,68	56,35	-2,91
1	62,40	57,60	1,95	57,60	48,00	120,00	70,16	-10,76

В таблице 4.3: $(\text{A}_0-\text{A}_{24})$ – показатель выхода Al_2O_3 (съёма осадка) из единицы объёма жидкой фазы; $(\text{A}_{24}-[\text{A}_R])$ – степень удаления состава раствора от изотермы растворимости.

Заслуживающим внимания фактом является изменение состояния алюминатного раствора для длительности декомпозиции 24 часа относительно изотермы растворимости, таблица 4.5. При этом наблюдается переход растворов из области пересыщения, к равновесным и даже ненасыщенным растворам в связи с ростом мольной доли K_2O , что представляет известный интерес с позиций понимания механизма декомпозиции и создания калиевого или смешанного натриево-калиевого цикла для переработки алюминийсодержащего сырья с повышенным содержанием калия.

4.4 Выводы к четвертой главе

По результатам проведённого экспериментального исследования можно сделать следующие выводы:

1. показано, что экспериментальные результаты определения равновесного состава щелочных калий-алюминатных растворов в значительной степени определяются методикой проводимого исследования, связанной с ней крупностью и растворимостью осадка гидроксида алюминия.

2. 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.

3. 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.

4. 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.

5. показана корреляция степени разложения алюминатных растворов и величины среднего медианного диаметра частиц образующегося осадка гидроксида алюминия, что говорит о тесной взаимосвязи ростовых процессов кристаллизации и механизма декомпозиции в целом, а также их зависимости от ионного состава алюминатных растворов.

6. установлен эффект перехода пересыщенных (метастабильных) алюминатных растворов в область ненасыщенных составов, что имеет теоретическое значение для понимания механизма разложения калийсодержащих алюминатных растворов и практическое значение с позиций создания эффективного технологического цикла переработки алюминийсодержащего сырья на основе системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$

7. результаты экспериментального определения равновесных составов растворов при температуре 60 °С в частных разрезах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ имеют хорошее и удовлетворительное совпадение с результатами расчётов на основе принципа аддитивности.

ГЛАВА 5 ПРИНЦИПЫ 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

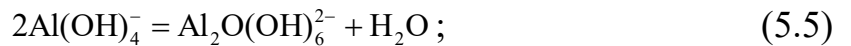
Формирование принципов термодинамического моделирования фазовых равновесий в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ с учётом ионного состава алюминатных растворов опирается на основные уравнения(5.1-5.6):

$$[\text{Al}] = [\text{Al}(\text{OH})_4^-] + [\text{AlO}_2^-] + 2[\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}]; \quad (5.1)$$

$$K_1 = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]}{[\text{OH}^-]} \cdot \frac{\gamma_{\text{Al}(\text{OH})_4^-}}{\gamma_{\text{OH}^-}}; \quad (5.2)$$

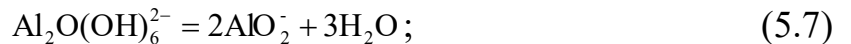


$$\Delta G_{T,1}^0 = -RT \ln K_1; K_1 = e^{\frac{-\Delta G_{T,1}^0}{RT}}; \quad (5.4)$$



$$K_2 = \frac{[\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]^2} \cdot \frac{\gamma_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \gamma_{\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}}}{\gamma_{\text{Al}(\text{OH})_4^-}^2}. \quad (5.6)$$

Так как отсутствуют данные о термодинамических потенциалах $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$, то K_2 подлежит определению с учетом известных данных о фазовых равновесиях в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ и её частных разрезах. Необходимо ввести следующие уравнения (5.7 и 5.8):



$$K_3 = \frac{[\text{AlO}_2^-]^2}{[\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}]} \cdot \frac{\gamma_{\text{AlO}_2^-}^2 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^3}{\gamma_{\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}}}. \quad (5.8)$$

Для исключения $[\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}]$ из уравнения (5.8) производится подстановка этой концентрации из уравнения (5.6 и 5.9):

$$K_4' = K_2 \cdot K_3 = \frac{[\text{AlO}_2^-]^2}{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]^2} \cdot \frac{\gamma_{\text{AlO}_2^-}^2 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^4}{\gamma_{\text{Al}(\text{OH})_4^-}^2} \quad (5.9)$$

Уравнение (5.9) представляет константу равновесия согласно уравнению дегидратации $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ с образованием AlO_2^- (5.10):



Так как термодинамические потенциалы участников этого равновесия известны, то это позволяет определить K_4 и использовать в дальнейших расчетах, или с учетом деления на два уравнения (5.10) перейти к выражению константы K_4 (5.11):

$$K_4 = \frac{[\text{AlO}_2^-]}{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]} \cdot \frac{\gamma_{\text{AlO}_2^-} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{\gamma_{\text{Al}(\text{OH})_4^-}} \quad (5.11)$$

Для равновесий в частных системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ уравнение баланса зарядов принимает вид (5.12):

$$[\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Al}(\text{OH})_4^-] + [\text{AlO}_2^-] + 2[\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}], \quad (5.12)$$

и соответственно (5.13)

$$[\text{K}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Al}(\text{OH})_4^-] + [\text{AlO}_2^-] + 2[\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}] \quad (5.13).$$

5.1 Принципы термодинамического моделирования фазовых равновесий в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$

При переходе к системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ и введением понятия катиона щелочного металла средневзвешенной молекулярной массой $M_R = 62(1 - n_K) + 94 \cdot n_K$, где $n_K = v_K / (v_K + v_N)$, можно записать (5.14):

$$[\text{R}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Al}(\text{OH})_4^-] + [\text{AlO}_2^-] + 2[\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}] \quad (5.14)$$

С учетом этого расширения выразим концентрацию всех ионных форм алюминия в соответствии с уравнениями (5.1), (5.2), (5.6) и (5.11).

Тогда получим уравнение (5.15)

$$[\text{OH}^-] = [\text{R}^+] - [\text{Al}], \quad (5.15)$$

что позволяет получить следующие выражения (5.16 – 5.18):

$$[\text{Al}(\text{OH})_4^-] = K_1([\text{R}^+] - [\text{Al}]) \frac{\gamma_{\text{OH}^-}}{\gamma_{\text{Al}(\text{OH})_4^-}}; \quad (5.16)$$

$$[\text{AlO}_2^-] = K_4 K_1([\text{R}^+] - [\text{Al}]) \frac{\gamma_{\text{OH}^-}}{\gamma_{\text{AlO}_2^-} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2}; \quad (5.17)$$

$$[\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}] = K_2 K_1^2 \cdot ([\text{R}^+] - [\text{Al}])^2 \frac{\gamma_{\text{OH}^-}^2}{\gamma_{\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (5.18)$$

5.2 Определение ионной силы и коэффициентов активности

Введем преобразование произведения констант и коэффициентов активности в уравнениях (5.16), (5.17) и (5.18), что облегчит дальнейшее преобразование при их подстановке в уравнение баланса массы алюминия (5.1), соответственно (5.19 – 5.21):

$$\beta_1 = K_1 \frac{\gamma_{\text{OH}^-}}{\gamma_{\text{Al}(\text{OH})_4^-}}; \quad (5.19)$$

$$\beta_2 = K_4 K_1 \frac{\gamma_{\text{OH}^-}}{\gamma_{\text{AlO}_2^-} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2}; \quad (5.20)$$

$$\beta_3 = K_2 K_1^2 \frac{\gamma_{\text{OH}^-}^2}{\gamma_{\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (5.21)$$

Подстановка уравнений (5.19), (5.20) и (5.21) в уравнение (5.1) позволяет получить выражение в виде полинома второй степени (5.22):

$$[\text{Al}] = \beta_1([\text{R}^+] - [\text{Al}]) + \beta_2([\text{R}^+] - [\text{Al}]) + \beta_3([\text{R}^+] - [\text{Al}])^2. \quad (5.22)$$

Решение уравнения (5.22) для известных условий фазовых равновесий в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ позволяет вычислить значения β_1 , β_2 , β_3 , а также неустановленные величины входящие в их состав. Число этих величин определяется видом уравнения для расчета коэффициентов активности и количеством констант в их составе. Например, для расчета коэффициентов активности с использованием уравнения Дэвиса коэффициенты модифицированного уравнения (5.20) содержат соответствующие константы, подлежащие определению (5.23 – 5.25):

$$\beta_1 = K_1 \frac{10^{\alpha_1(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}-0,2I)}}{10^{\alpha_2(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}-0,2I)}} = K_1 \cdot 10^{(\alpha_1-\alpha_2)(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}-0,2I)} \quad (5.23)$$

$$\beta_2 = K_4 K_1 \frac{10^{\alpha_1(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}-0,2I)}}{10^{\alpha_3(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}-0,2I)} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2} = K_4 K_1 \cdot \frac{10^{(\alpha_1-\alpha_3)(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}-0,2I)}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} \quad (5.24)$$

$$\beta_3 = K_2 K_1^2 \frac{10^{\alpha_1^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0,2I\right)^2}}{10^{\alpha_4 \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0,2I\right)} \cdot a_{H_2O}} \quad (5.25)$$

С учетом постоянства a_{H_2O} для выбранного диапазона составов равновесных растворов в системе $Na_2O-K_2O-Al_2O_3-H_2O$, уравнения (5.23), (5.24) и (5.25) содержат пять констант, подлежащих определению, в том числе α_1 , α_2 , α_3 , α_4 и K_2 . Следовательно, для их определения потребуются решение пяти уравнений на основе выражения (5.22), записанного известных условий равновесия в рассматриваемой системе. Правильность определения указанных констант необходимо проверять по данным о равновесиях и рассчитанных значениях $[Al]$ при известной концентрации R^+ . Для этого должно быть использовано модифицированное уравнение (5.22) записанное относительно одной неизвестной в виде (5.26):

$$\beta_3([R^+] - [Al])^2 + (\beta_1 + \beta_2 + 1)([R^+] - [Al]) - R^+ = 0. \quad (5.26)$$

Для определения констант в составе коэффициентов β_1 , β_2 и β_3 воспользуемся уравнением для определения ионной силы (5.27):

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2, \quad (5.27)$$

где c_i – концентрация i -того иона в растворе, а z_i – его заряд.

В приложении данного уравнения к равновесию с учетом ионного состава алюминатных растворов выражение (5.27) принимает вид (5.28):

$$I = \frac{1}{2} ([R^+] \cdot 1^2 + ([R^+] - [Al]) \cdot 1^2 + [Al(OH)_4^-] \cdot 1^2 + [AlO_2^-] \cdot 1^2 + [Al_2O(OH)_6^{2-}] \cdot 2^2) \quad (5.28).$$

Концентрация всех анионных форм алюминия определяется на основе ранее разработанной методики и зарегистрированной программе для расчета на ЭВМ, что позволяет рассчитать множитель, определяемый ионной силой и входящим в уравнение Дэвиса, и соответственно коэффициенты β_1 , β_2 и β_3 .

Таким образом, знание констант α_1 , α_2 , α_3 , α_4 и K_2 позволяет перейти к расчету коэффициентов β_1 , β_2 , β_3 и применению уравнения (5.26) для

расчета равновесной концентрации алюминия по данным о концентрации щелочного компонента и температуре, влияние которой на константы равновесия K_1 , K_2 и K_4 учитывается в соответствии с уравнением (5.4).

Определенные осложнения связанные с решением уравнения (5.26) заключаются в отсутствии данных о ионной силе растворов, что приводит к необходимости определения коэффициентов β_1 , β_2 и β_3 . При этом на первом этапе расчета допустимо принять произвольные значения равновесной концентрации алюминия, что позволяет определить расчетных ионный состав и ионную силу раствора для расчета по уравнениям (5.28), (5.23), (5.24) и (5.25). Последующее определение рассчитанной концентрации алюминия по уравнению (5.26) позволяет перейти ко второму приближению для расчета ионной силы и равновесной концентрации алюминия при заданной температуре и концентрации щелочного компонента. Число соответствующих итераций определяется сходимостью предыдущего и последующего расчета с заданной точностью.

5.3 Выводы к пятой главе

По результатам разработки принципов термодинамического моделирования, выполненных в пятой главе можно сделать следующие выводы:

1. Термодинамическая модель фазовых равновесий при участии катионов двух щелочных металлов может быть построена с введением понятия условного катиона щелочного металла с учётом его средневзвешенной молекулярной массы, которая определяется мольной долей соответствующего металла.

2. С учётом известных (доступных) термодинамических данных о ионных и 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 термодинамическое моделирование включает определение ряда констант, расчёт которых выполняется на основе известных экспериментальных данных об установлении равновесий в этой системе и требует проверки

гипотезы об их постоянстве для заданного диапазона концентраций и температур.

3. Построение термодинамической модели с учётом ионных форм алюминия приводит к необходимости использования метода последовательных приближений для определения ионной силы растворов и на этой основе определения коэффициентов активности в расчётных уравнениях.

4. Верификация термодинамической модели должна быть выполнена на основе достоверных экспериментальных данных о равновесии в рассматриваемой четырёхкомпонентной системе и включать уточнение известных уравнений для расчёта коэффициентов активности ионов, обеспечивающих наиболее высокую сходимость расчётных и экспериментальных значений определяемой концентрации оксида алюминия.

5. Дополнительной проработки в рамках термодинамического моделирования равновесий может потребовать оценка влияния активности воды на точность выполняемых расчётов и её учёт.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация представляет собой законченную научно - квалификационную работу, в которой предлагается новое решение актуальной научной задачи - 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 глинозёмного производства.

Выполненные исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. Анализ технологии переработки алюминиевого сырья с повышенным содержанием калия и его научной обеспеченности применительно к созданию моделей технологических процессов и цифровых двойников предприятий позволил установить следующие тенденции в развитии производства глинозёма:

- существует необходимость в разработке технологий переработки алюминийсодержащего сырья с повышенным содержанием калия для достижения максимально доступного выхода продукционного гидроксида алюминия;

- требуется формирование экспериментальной базы данных о состоянии системы $\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}-\text{An}^{n+}$, описание её физических и физико-химических свойств, создание термодинамической модели равновесия в системе, математическое описание физических и физико-химических характеристик растворов для технологически значимой области данной системы и её частных разрезов;

- необходимо достоверное описание зависимости ионного состава системы $\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}-\text{An}^{n+}$ от параметров состояния для технологически значимой области составов и её частных разрезов.

2. Изучение 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, позволило определить необходимость:

- в систематизации результатов ранее выполненных исследований и получении достоверной информации о состоянии систем и протекающих процессах при участии соединений калия;

- в расширенном анализе 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;

- в разработке 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;

- в создании цифровой базы данных, обеспечивающей прогнозирование показателей и оптимизацию технологического режима производства металлургического глинозёма и тонкодисперсного гидроксида алюминия в условиях переработки алюминийсодержащего сырья с повышенным содержанием калия.

3. Термодинамическое моделирование ионных равновесий при участии гиббсита 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 разрезов позволяет сделать следующие основные выводы:

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

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

- Показано существенное расширение области фазовых равновесий при участии димеров тетрагидроксикомплексов метаалюминат-ионов с ростом температуры, а также смещение максимума равновесия при участии димеров в область растворов с пониженной концентрацией щелочного компонента.

4. Расчет 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 позволяет сделать следующие выводы:

- показано, что экспериментальные результаты определения равновесного состава щелочных калий-алюминатных растворов в значительной степени определяются методикой проводимого исследования, связанной с ней крупностью и растворимостью осадка гидроксида алюминия.

- 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;

- 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;

- установлено, что степень 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;

- показана корреляция степени разложения алюминатных растворов и величины среднего медианного диаметра частиц образующегося осадка гидроксида алюминия, что говорит о тесной взаимосвязи ростовых процессов кристаллизации и механизма декомпозиции в целом, а также их зависимости от ионного состава алюминатных растворов;

- установлен эффект перехода пересыщенных (метастабильных) алюминатных растворов в область ненасыщенных составов, что имеет теоретическое значение для понимания механизма разложения калийсодержащих алюминатных растворов и практическое значение с позиций создания эффективного технологического цикла переработки алюминийсодержащего сырья на основе системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$;

- результаты экспериментального определения равновесных составов растворов при температуре $60\text{ }^\circ\text{C}$ в частных разрезах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ имеют хорошее и удовлетворительное совпадение с результатами расчётов на основе принципа аддитивности.

5. По результатам разработки принципов термодинамического моделирования, выполненных в пятой главе можно сделать следующие выводы:

- термодинамическая модель фазовых равновесий при участии катионов двух щелочных металлов может быть построена с введением понятия условного катиона щелочного металла с учётом его средневзвешенной молекулярной массы, которая определяется мольной долей соответствующего металла.

- с учётом известных (доступных) термодинамических данных о ионных и 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 термодинамическое моделирование включает определение ряда констант, расчёт которых выполняется на основе известных экспериментальных данных об установлении равновесий в этой системе и требует проверки гипотезы об их постоянстве для заданного диапазона концентраций и температур.

- построение термодинамической модели с учётом ионных форм алюминия приводит к необходимости использования метода последовательных приближений для определения ионной силы растворов и на этой основе определения коэффициентов активности в расчётных уравнениях.

- верификация термодинамической модели должна быть выполнена на основе достоверных экспериментальных данных о равновесии в рассматриваемой четырёхкомпонентной системе и включать уточнение известных уравнений для расчёта коэффициентов активности ионов, обеспечивающих наиболее высокую сходимость расчётных и экспериментальных значений определяемой концентрации оксида алюминия.

- дополнительной проработки в рамках термодинамического моделирования равновесий может потребовать оценка влияния активности воды на точность выполняемых расчётов и её учёт.

6. 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 $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 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 ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абрамов, В.Я. Выщелачивание алюминатных спеков / В.Я. Абрамов, Н.И. Еремин. – Москва: Металлургия, 1976. – 208 с.
2. Абрамов, В.Я. Физико-химические основы комплексной переработки алюминиевого сырья / В.Я. Абрамов, И.В. Николаев, Г.Д. Стельмакова. – Москва: Металлургия, 1985. – 288с.
3. Абрамов, В.Я. Комплексная переработка нефелино-апатитового сырья / В.Я. Абрамов, А.И. Алексеев, Х.А. Бадальянц. – Москва: Металлургия, 1990. – 392 с.
4. Абрамов, В.Я. Способ спекания / В.Я. Абрамов, А.И. Алексеев, Х.А. Бадальянц; Комплексная переработка нефелино-апатитового сырья. – Москва: Металлургия, 1990. – Гл. 2. – С. 36–169.
5. Аграновский, А.А. Справочник металлурга по цветным металлам. Производство глинозема // А.А. Аграновский, В.И. Берх, В.А. Кавина и др. – Москва: Металлургия, 1970. – 320 с.
6. Андреев, П.И. Методы обогащения основных технологических типов бокситов / П.И. Андреев // Экспресс-информация ОЦНТИ. – 1975. – №5. – С. 4–16.
7. Аракелян, О.И. / О.И. Аракелян // Труды ВАМИ. – 1957. – № 40. – С. 32.
8. 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.
9. Ахмедов, С.Н. Состояние и тенденции развития мирового производства глинозема / С.Н. Ахмедов, А.И. Киселев, В.В. Медведев, Б.С. Громов, Р.В. Пак, Ю.В. Борисоглебский // Цветные металлы. – 2002. – №4. – С. 42–45.
10. Ахметов С.Ф. Физико-химические исследования твердых фаз, полученных в процессе гидрохимической щелочной обработки

глиноземсодержащих материалов. Канд. диссертация / С.Ф. Ахметов. – Алма-Ата: Казахский политехнический институт, 1965.

11. Балезин, С.А. / С.А. Балезин, И.И. Климов // Изв. вузов, химия и хим. технол. – 1962. – № 1, – С. 82.

12. Барон, Н.М. Вязкость растворов алюминатов натрия при температурах от 25 до 90°C / Н.М. Барон, Р.П. Матвеева // Журнал прикладной химии. – 1967. – № 4. – С. 913–917.

13. Белецкий, М.С. / М.С. Белецкий, Н.К. Дружинина, П.Д. Каценеленбоген, А.И. Егерова // Труды ВАМИ. – 1960. – № 46 – С. 34.

14. Беликов, Е.А. Современный подход к созданию АСУТП в производстве глинозема / Е.А. Беликов, А.А. Кузнецов, Р.Г. Локшин; Современные тенденции в развитии металлургии легких металлов: Сборник научных трудов. – СПб.: ВАМИ., 2001. – С.262–270.

15. Беляев, А.И. Алюминий / А.И. Беляев, М.Б. Рапопорт, Е.И. Хазанов. – Москва; Ленинград: Цветметиздат, 1932. – 159 с.

16. Беляев, А.И. Металлургия лёгких металлов / А.И. Беляев – Москва: Металлургия, 1970. – 368 с.

17. Борина, А.Ф. / А.Ф. Борина, О.Я. Самойлов // Журнал структурной химии. – 1967. – т. 8, № 5. – С. 817.

18. Бричкин, В.Н. Элементарные процессы при осаждении гидроксида алюминия / В.Н. Бричкин, А.И. Цыбизов // Записки Горного института. – 2006. – Т.169. – С. 84–88.

19. Бричкин, В.Н. О природе индукционного периода и аномальных процессов при разложении алюминатных растворов / В.Н. Бричкин, В.В. Радько, Е.В. Никитина; Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов. – Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, 2008. – Ч. 1. – С. 41–44.

20. Бричкин, В.Н. Физическое и математическое моделирование процесса декомпозиции в производстве глинозема / В.Н. Бричкин, Д.А.

Кремчеева, В.В. Радько, В.В. Васильев; Цветные металлы-2010. – Красноярск: ООО «Версо», 2010. – С. 384–387.

21. Бричкин, В.Н. Количественное влияние затравки на показатели массовой кристаллизации химических осадков / В.Н. Бричкин, Д.А. Кремчеева, В.А. Матвеев // Записки Горного института. – 2015. – Т. 211. – С. 64–70.

22. Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ № 2022615014 Российская Федерация. Программа для расчёта ионного состава равновесных алюминатных растворов глинозёмного производства: № 2022614327: заявл. 24.03.2022: опубл. 29.03.2022 / Бричкин В.Н., **Федоров А.Т.**, Федоров А.Т.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО "Санкт-Петербургский горный университет". Бюл. №4. – 1 с.

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

24. Броневой, В.А. О проекте глиноземно-алюминиевого комплекса в Республике Коми на базе переработки бокситов Среднего Тимана / В.А. Броневой // Цветные металлы. – 2001. – №12. – С.74–79.

25. Галкин, С.А. Распределённая система оптимального управления процессом выщелачивания в производстве глинозёма (на примере Бокситогорского глинозёмного завода). Автореферат диссертации канд. тех. наук / С.А. Галкин. СПб.: СПГИ (ТУ), 2010. – 20 с.

26. Гинзбург, Д.М. / Д.М. Гинзбург, Н.С. Пикулина, В.П. Литвин // Журнал прикладной химии. – 1964 – т. 37, № 12. – С. 2749.

27. Глазатов, А.Н. Разработка технологии электротермического получения силикоалюминия с использованием малозольных восстановителей: Автореферат диссертации канд. тех. наук / А.Н. Глазатов. – СПб.: СПГИ (ТУ), 2007. – 21 с.

28. Годнева, М.М. Электропроводность и вязкость растворов гидроокисей лития, натрия и калия в воде и смешанных растворителях. Канд. диссертация / М.М. Годнева. – Москва: ИОНХ АН СССР, 1959.
29. Гончаров, В.В. / В.В. Гончаров, И.И. Романова, О.Я. Самойлов, В.И. Яшкичев. // Журнал структурной химии. – 1967. – т. 8, № 4. – С. 613.
30. Грей, Г. Электроны и химическая связь / Г. Грей. – Москва: Мир, 1967. – 45 с.
31. Давыдов, В.И. Моделирование работы аппаратов для карбонизации алюминатных растворов / В.И. Давыдов, И.В. Давыдов, И.В. Доманский // Записки горного института. – 2004. – Т. 154. – С. 163–167.
32. Давыдов, В.И. Совершенствование технологии получения крупнозернистого глинозёма с использованием гидроклассификации суспензии $Al(OH)_3$ при комплексной переработке нефелинов. Автореферат диссертации канд. тех. наук / В.И. Давыдов. СПб.: СПГГИ, 2005. – 20 с.
33. Евсеев, И.В. Определение эффективности работы алюминиевых электролизеров при использовании укрупненного глинозема марки Г-ООК / И.В. Евсеев, В.А. Ершов, И.С. Сираев // Цветные металлы. – 2006. – № 12. – С. 51–54.
34. Еремин, Н.И. Исследования по получению концентрата для электротермической выплавки алюмокремниевых сплавов из каолинов / Н.И. Еремин, А.С. Бессонова, В.Г. Брин // Труды ВАМИ. – 1969. – №62. – С. 41–48.
35. Еремин, Н.И. Процессы и аппараты глиноземного производства / Н.И. Еремин, А.Н. Наумчик, В.Г. Казаков. Москва: Металлургия, 1980. – 360 с.
36. Запольский, А.К. Сернокислотная переработка высококремнистого алюминиевого сырья / А.К. Запольский. – Киев: Наукова Думка, 1981. – 208 с.

37. Зеликман, А.И. Теория гидрометаллургических процессов / А.И. Зеликман, Г.М. Вольдман, Л.В. Беляевская. – Москва: Metallurgiya, 1983. – 424 с.
38. Ибрагимов, А.Т. Разработка и внедрение технологии переработки низкокачественного бокситового сырья Казахстана: Автореферат диссертации канд. тех. наук / А.Т. Ибрагимов. – Алматы: АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащении», 2010. – 22с.
39. Исабаев, С.М. Получение глинозема и щелочных металлов при переработке нефелинов. Канд. диссертация / С.М. Исабаев. – Алма-Ата: Казахский политехнический институт, 1967.
40. Карязина, И.Н. Диссоциация и восстановление щелочных соединений в составе алюминатных спеков. Канд. диссертация. Институт металлургии им. Байкова / И.Н. Карязина – Москва: АН СССР, 1963.
41. Карякин, Ю.В. Чистые химические реактивы / Ю.В. Карякин, И.И. Ангелов. – Москва: Госхимиздат, 1955. – 201 с.
42. Китлер, И.Н. Нефелины – комплексное сырье алюминиевой промышленности / И.Н. Китлер, Ю.А. Лайнер. – Москва: Metallurgizdat, 1962. – 237 с.
43. Кишеневский, М.Х. / М.Х. Кишеневский // Журнал прикладной химии. – 1957. – т. 30, № 2. – С. 185.
44. Клочко, М.А. / М.А. Клочко, М.М. Годнева // Журнал неорганической химии. – 1959. – т. 4, № 9. – С. 2127.
45. Коротков, П.М. / П.М. Коротков, Н.К. Соколов // Журнал общей химии. – 1933. – т. 3, № 6. – С. 670.
46. Крат, В.Н. / В.Н. Крат // Труды ГИГТХ. – 1935. – № 23. – С. 110.
47. Коллинз, М. Оптимизация технологии производства цемента / М. Коллинз // Zement-Kalk-Gips. – 2004. – № 6. – Вып.57. – 267 с.
48. Кузнецов, В.И. Декомпозиция алюминатных растворов с активной затравкой / С.И. Кузнецов, А.Н. Столяров, В.А. Деревянкин, О.В.

Серебренникова, С.Ф. Важенин // Журнал прикладной химии. – 1959. – т.32 – №11. – С. 2384–2392.

49. Кузнецов, И.А. Пути получения крупнокристаллического гидроксида алюминия на Уральском алюминиевом заводе / И.А. Кузнецов, В.С. Черноскутов, М.А. Пересторонина и др. // Цветные металлы. – 2007. – №1. – С. 57–62.

50. Кузнецов, И.А. Совершенствование технологии разложения алюминатных растворов для получения крупнокристаллического гидроксида алюминия. Автореферат диссертации канд. тех. наук / И.А. Кузнецов. – Екатеринбург: Уральский государственный технический университет – УПИ., 2007. – 22 с.

51. Кузнецов, С.И. Физическая химия производства глинозема по способу Байера / С.И. Кузнецов, В.А. Деревянкин. – Москва: Metallurgy, 1964. – 352 с.

52. Лабутин, Г.В. Алуниты / Г.В. Лабутин. – Москва: Metallurgy, 1965. – 99 с.

53. Лайнер, А.И. Производство глинозёма / А.И. Лайнер, Н.И. Ерёмин, Ю.А. Лайнер, И.З. Певзнер. – Москва: Metallurgy, 1978. – 344 с.

54. Лайнер, Ю.А. Исследование некоторых физико-химических свойств алюминатных растворов, содержащих калиевую щелочь. Канд. диссертация / Ю.А. Лайнер. – Москва: Институт металлургии им. Байкова АН СССР, 1963.

55. Лайнер, Ю.А. Metallurgy цветных и редких металлов / Ю.А. Лайнер, И.Н. Китлер. – Москва: Наука, 1967. – 199 с.

56. Лайнер, Ю.А. Комплексная переработка алюминийсодержащего сырья кислотными способами / Ю.А. Лайнер. – Москва: Наука, 1982. – 208 с.

57. Лайнер, Ю.А. Разработка технологии комплексного использования промпродуктов и отходов глиноземного производства / Ю.А. Лайнер, И.В. Бондаренко, В.А. Резниченко // Цветные металлы. – 1995. – №2. – С.40–42.

58. Липухин, Е.А. Замена многоярусных сгустителей красного шлама на одноярусные / Е.А. Липухин, О.Г. Гордин, Е.А. Николаева, И.С. Гостинская // Цветные металлы. – 2006. – № 5. – С. 20–21.

59. Литвинова, Т.Е. Разработка физико-химических основ гидрометаллургических процессов переработки редкометалльных эвдикалитовых руд: Автореферат диссертации канд. тех. наук / Т.Е. Литвинова. – СПб.: СПГИ, 1998. – 20 с.

60. Логинова, И.В. Изучение кинетики и нахождение оптимальных параметров извлечения глинозема при выщелачивании бокситов Среднего Тимана / И.В. Логинова, А.А. Шопперт, Е.Ю. Крючков // Цветные металлы. – 2018. – №1. – С. 63–68.

61. Логинова, И.В. Технология производства глинозёма: учебное пособие / И.В. Логинова, А.В. Кырчиков, Н.П. Пенюгалова. – Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2015. – 336 с.

62. Лякишев, Н.П. Разработка научных основ и технологии переработки алюминийсодержащего сырья и материалов на основе алюминия в институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН / Н.П. Лякишев, Ю.А. Лайнер, Л.Л. Рохлин // Цветные металлы. – 2001. – №12. – С. 69–74.

63. 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.

64. Магаршак, Г.К. Политермы в системе $Al_2O_3-Na_2O-H_2O$ при 30-200°С / Г.К. Магаршак // Легкие металлы. – 1938. – Т. 7, № 2. – С. 12–16.

65. Мазель, В.А. Производство глинозема / В.А. Мазель. – Москва; Ленинград: Металлургиздат, 1955. – 504с.

66. Майер, А.А. Влияние шамозита на технологические показатели переработки вежаю-ворвыкинских бокситов (средний тиман) по способу Байера / А.А. Майер // Цветные металлы. – 2000. – №1. – С.13–17.

67. Макаров, В.С. К вопросу азотнокислой переработки алюмосиликатов: Автореферат диссертации канд.техн.наук / В.С. Макаров. – Москва: Институт металлургии им. А.А. Байкова АН СССР, 1969. – 21с.
68. Максимова, И.И. / И.И. Максимова, В.Ф. Юшкевич // Цветные металлы. – 1969. – № 2 – С. 58.
69. Мальц, Н.С. Повышение эффективности получения глинозёма из бокситов / Н.С. Мальц, М.И. Зайцев. – Москва: Металлургия, 1978. – 112 с
70. Мальц, Н.С. Новое в производстве глинозема по схемам Байер – спекание / Н.С. Мальц. – Москва: Металлургия, 1989. – 176 с.
71. Мальцев, В.С. / В.С. Мальцев, В.Т. Панюшкин, С.М. Исабаев, В.Д. Пономарев // Известия вузов, цветная металлургия. – 1964. – № 6. – С. 70.
72. Манвелян, М.Г. / М.Г. Манвелян, Т.В. Крмоян, А.Г. Еганян, А.М. Кочарян // Изв. АН Арм. ССР, серия физ.-мат., ест. и техн. наук. – 1956. – т. 9, № 2. – С. 3.
73. Манвелян, М.Г. / М.Г. Манвелян; Химия и технология глинозема. Труды Всесоюзного совещания, г. Ереван, 21—30 сентября 1960 г. – Ереван: НТИ СИХ Арм. ССР, 1964. – С. 31.
74. Манвелян, М.Г. Обескремнивание щелочных алюминатных растворов / Манвелян М.Г., Ханамирова А.А. – Ереван: Изд. АН Арм. ССР, 1973. – 300 с.
75. Марков, И.И. О взаимосвязи коэффициента поверхностного натяжения и коэффициента вязкости жидкости / И.И. Марков, Е.И. Хрынина // Вестник СевКавГТУ Серия «Физическая химия». – 2004. – №1 (8).
76. Машовец, В.П. / В.П. Машовец, Б.С.Крумгальз, И.А. Дибров, Р. П. Матвеева // Журнал прикладной химии. – 1965. – т. 38, № 10. – С. 2342.
77. Машовец, В.П. / В.П. Машовец, И.А. Дибров, Б.С. Крумгальз // Журнал физической химии. – 1965. – т. 39, № 7. – С. 1723.
78. Машовец, В.П. / В.П. Машовец, Б.С. Крумгальз, И.А. Дибров // Журнал физической химии. – 1965. – т. 39, № 10. – С. 2486.

79. Машовец, В.П. / В.П. Машовец, Н.В. Пенкина, Л.В. Пучков, В.В. Курочкина // Журнал прикладной химии, 1971. – т. 44, № 2. – С. 339.

80. Медведев, В.В. Гидрогранатовая технология переработки бокситового сырья как современная альтернатива способу Байер-спекание / В.В. Медведев, С.Н. Ахмедов, В.М. Сизяков, В.П. Ланкин, А.И. Киселев // Цветные металлы. – 2003. – №11. – С. 58–61.

81. Медведев, В.В. Сравнительный анализ эффективности технологических схем переработки тиманских бокситов на основе расчета параметров материальных потоков / В.В. Медведев, С.Н. Ахмедов, В.М. Сизяков, В.П. Ланкин, А.И. Киселев, А.В. Дружинин // Цветные металлы. – 2003. – № 12. – С. 58–62.

82. Медведев, В.В. Финансово-экономическая оценка применения гидрогранатовой технологии для переработки низкокачественных бокситов / В.В. Медведев, С.Н. Ахмедов, В.М. Сизяков, В.П. Ланкин, А.И. Киселев // Цветные металлы. – 2004. – №3. – С. 57–62.

83. Миронов, В.Е. / В.Е. Миронов, Л.И. Павлов, И.И. Еремин, Т.Я. Коненкова // Цветные металлы. – 1969. – № 7. – С. 56.

84. Моргунов, А.П. Аппроксимация экспериментальных кривых работоспособности и надежности / А.П. Моргунов, В.В. Деркач. – Омск: ФГБОУ ВПО Омский государственный технический университет, 2017. – 52 с.

85. Наумчик, А.Н. Производство глинозема из низкокачественного сырья / А.Н. Наумчик, О.А. Дубовиков. – Ленинград: ЛГИ, 1987. – 99 с.

86. Некрасов, Б.В. Курс общей химии / Б.В. Некрасов. – Москва: Госхимиздат, 1962. – 689 с.

87. Новиков, Н.А. Технология низкотемпературного процесса обескремнивания алюминатных растворов глинозёмного производства. Автореферат диссертации канд. тех. наук / Н.А. Новиков. – СПб.: СПГУ, 2011. – 20 с.

88. Ожигов, Е.П. / Е.П. Ожигов // Сообщ. Дальневост. филиала Сиб. отд. АН СССР. – 1963. – № 17. – С. 23.
89. Останин, Ю.Д. Технология производства алюмокремниевых сплавов электротермическим способом / Ю.Д. Останин, А.М. Салтыков; Металлургия легких металлов на рубеже веков. – СПб.: ВАМИ, 2001. С. 178-179.
90. Павлов, Л.Н. / Л.Н. Павлов, Н.И. Еремин, Т.Я. Коненкова, В.Е. Миронов // Цветные металлы. – 1969. – № 8. – С. 56.
91. Панов, А.В. Исследование химико-минеральных особенностей индийских бокситов штата Гуджарат и разработка оптимальных технологических параметров их переработки на глинозем: Автореферат диссертации канд. тех. наук / А.В. Панов. – СПб.: ВАМИ, 2003. – 23 с.
92. Панов, Д.С. Исследование влияния различных минерализаторов на процесс декомпозиции щелочно-алюминатных растворов / А.А. Шопперт, И.В. Логинова, Д.С. Панов; Сборник тезисов докладов XVI Уральской международной конференция молодых ученых «Студент и научно-технический прогресс». – Екатеринбург: ГОУ ВПО «УГТУ-УПИ», 2009. – Т.2, – С. 32–34.
93. Паромова, И.В. Исследование и разработка технологии получения глинозема из бокситов с повышенным содержанием карбонатов: Автореферат диссертации канд. тех. наук / И.В. Паромова. – СПб.: ВАМИ, 1996. – 25 с.
94. Певзнер, И.З. Обескремнивание алюминатных растворов / И.З. Певзнер, Н.А. Макаров. – Москва: Metallurgy, 1974. – 112 с.
95. Перельман, В.И. Краткий справочник химика / В.И. Перельман. – Москва: Госхимиздат, 1963. – 620 с.
96. Пономарев, В.Д. Гидрохимический щелочной способ переработки алюмосиликатов / В.Д. Пономарев, В.С. Сажин, Л.П. Ни. – Москва: Metallurgy, 1984. – 105 с.

97. Прокопов, И.В. Эффективность оборота щелочи в производстве глинозема / И.В. Прокопов // Цветные металлы. – 2017. – №9. – С. 59–62.
98. Радько, В.В. Повышение затравочной активности гидроксида алюминия при переработке бокситов способом Байер-спекание. Автореферат диссертации канд. тех. наук / В.В. Радько. – СПб.: СПГГУ, 2012. – 20 с.
99. Робинсон, Р. Растворы электролитов / Р. Робинсон, Р. Стокс. – Москва: ИЛ, 1963. – 534 с.
100. Романов, Л.Г. Разложение алюминатных растворов / Л.Г. Романов. – Алма-Ата: «Наука» Казахской ССР, 1981. – 205 с.
101. Рукомойкин, А.А. Внедрение печей циклонно-вихревого типа в глинозёмном производстве / А.А. Рукомойкин, С.А. Бабин // Цветные металлы. – 2006. – № 5. – С. 13–16.
102. Савченко, А.И. Декомпозиция и повышение качества гидроксида алюминия / А. И. Савченко, К. Н. Савченко. Москва: Metallurgia, 1992. – 156 с.
103. Садыков, Ж. Кристаллизация алюминатов из смешанных алюминатных растворов. Канд. диссертация / Ж. Садыков. – Алма-Ата: Казахский политехнический институт, 1961.
104. Сажин, В.С. Новые гидрохимические способы комплексной переработки алюмосиликатов и высококремнистых бокситов / В.С Сажин. – Москва: Metallurgia, 1988. – 213 с.
105. Самойлов, О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов / О.Я. Самойлов. – Москва: Изд-во АН СССР, 1957. – С. 83, 167
106. Сизяков, В.М. Теория и практика обескремнивания алюминатных растворов / В.М. Сизяков. – Москва: Цветметинформация, 1971. – С.48–61
107. Сизяков, В.М. Повышение качества глинозема и попутной продукции при комплексной переработке нефелинов / В.М. Сизяков, В.И. Корнеев, В.В. Андреев. – Москва: Metallurgia, 1986. – 118 с.

108. Сизяков, В.М. Изучение состояния ионов алюминия и цинка в щелочных растворах / В.М. Сизяков, Л.А. Мюнд, В.О. Захаржевская, И.А. Попов, К.А. Бурков // Журнал прикладной химии. – 1992. – Т. 65, Вып. 1. – С. 23–28.
109. Сизяков, В.М. Некоторые направления развития и производства глинозема в России / В.М. Сизяков, Е.А. Исаков, И.М. Костин, Н.Н. Тихонов // Цветные металлы. – 1995. – №2. – С. 37–40.
110. Сизяков, В.М. Состояние и проблемы развития алюминиевой промышленности России в условиях экономики переходного периода / В.М. Сизяков // Цветные металлы. – 2000. – №11. – С.29–34
111. Сизяков, В.М. Эффективные способы комплексной переработки небокситового алюминиевого сырья на глинозем и попутную продукты / В.М. Сизяков, Г.З. Насыров // Цветные металлы. – 2001. – №12. – С. 63–69.
112. Сизяков, В.М. Металлургия лёгких металлов. Производство глинозема: Лабораторный практикум / В.М. Сизяков, В.Н. Бричкин. – СПб.: Санкт-Петербургский государственный горный институт (технический университет), 2004. – 90 с.
113. Сизяков, В.М. Современное состояние и проблемы развития алюминиевой промышленности России / В.М. Сизяков // Записки Горного института. – 2005. – Т.165. – С.163–169.
114. Сизяков, В.М. Состояние, проблемы и перспективы развития способа комплексной переработки нефелинов / В.М. Сизяков // Записки Горного института. – 2006. – Т.169(4). – С. 16–22.
115. Сизяков, В.М. Проблемы развития производства глинозёма в России / В.М. Сизяков; Сб. докладов I Международного конгресса «Цветные металлы Сибири-2009». Красноярск, 8-10 сентября 2009. – Красноярск: ООО «Версо», 2009. – С. 120–134.
116. Сизяков, В.М. Химико-технологические закономерности процессов спекания щелочных алюмосиликатов и гидро-химической

переработки спеков / В.М. Сизяков // Записки Горного института. – 2016. – Т. 217. – С. 102–112.

117. 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.

118. Сизякова, Е.В. О роли гидрокарбоалюминатов кальция в усовершенствовании технологии производства глинозёма из нефелинов / Е.В. Сизякова // Записки Горного института. – 2006. – Т. 169. – С. 178–184.

119. Сизякова, Е.В. Повышение эффективности способа комплексной переработки нефелинов на основе использования карбоалюминатных соединений. Автореферат диссертации канд. тех. наук / Е.В. Сизякова. – СПб.: СПГГИ., 2007. – 21 с.

120. Синьков, Л.С. Минеролого-технологические исследования северо-онежских бокситов с целью повышения комплексности их использования: Автореферат диссертации канд. тех. наук / Л.С. Синьков. – СПб.: СПГГИ, 1997. – 20 с.

121. Страуманис, М. / М. Страуманис // Труды второй конференции по коррозии металлов. – 1943. – т. 2. – С. 3.

122. Телятников, Г.В. Об улучшении физико-химических свойств металлургического глинозема / Г.В. Телятников, В.Г. Тесля, С.М. Мильруд и др. – СПб.: Труды ВАМИ, 2001. – С. 42–49.

123. Тесля, В.Г. Переработка шламовых и твердых отходов производства глинозема и алюминия / В.Г. Тесля, В.А. Утков, С.И. Петров и др. // Цветные металлы. – 1997. – №4. – С. 87–88.

124. Тихонов, Н.Н. О равновесном соотношении между каустической щёлочью и оксидом алюминия в алюминатно-щелочных растворах / Н. Н. Тихонов, // Цветные металлы. – 2000. – № 1. – С. 21–22.

125. Троицкий, И.А. Металлургия алюминия / И.А. Троицкий, В.А. Железнов. – Москва: Metallurgia, 1977. – 392 с.

126. Устич, Е.П. Интенсификация процесса сгущения гидроксида алюминия с использованием флокулянта фирмы "Налко Кэмикал" / Е.П. Устич, Л.П. Луцкая, Д.Н. Еремеев // Цветные металлы. – 1998. – №6. – С. 28–30.
127. **Федоров, А.Т.** Определение равновесного состава алюминатных растворов в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ / **А.Т. Федоров**, В.Н. Бричкин; Сборник докладов XII Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов», «Иркутский национальный исследовательский технический университет». Иркутск, 23-24 апреля 2022. – Иркутск, 2022. – С.
128. Хамский, Е.В. Кристаллизация из растворов / Е.В. Хамский. – Ленинград: Наука, 1967. – 151 с.
129. Хомутов, Н.Е. / Н.Е. Хомутов // Журнал физической химии. – 1965. – т. 39, № 3. – С. 634.
130. Цырлина, С.М. Растворимость гидроокиси алюминия в растворах едкого натра (система $\text{Al}(\text{OH})_3-\text{NaOH}-\text{H}_2\text{O}$) / С.М. Цырлина // Легкие металлы. – 1936. – № 7. – С. 28–37.
131. Чахальян, О.Х. Термодинамические исследования алюминатных растворов натрия и калия. Канд. диссертация / О. Х. Чахальян. – Ленинград: ЛТИ им. Ленсовета, 1971.
132. Чижиков, Д.М. Изотермы растворимости системы $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ / Д. М. Чижиков, И.Н. Китлер, Ю.А. Лайнер; Труды Третьего Всесоюзного Сопещения по химии и технологии глинозема. – Ереван: НТИ СНХ, 1964. – С. 333–342.
133. Шариков, Ю.В. Математическое моделирование разложения алюминатных растворов в производстве глинозема и его использование для создания модели в каскаде реакторов идеального перемешивания / Ю.В. Шариков, Д.А. Кремчеева, В.Н. Кордаков // Metallurg. – 2008. – № 11. – С. 37–40.

134. Шварцман, Б. Х. / Б. Х. Шварцман, Н. С. Волкова; Химия и технология глинозема. Труды Всесоюзного совещания, г. Ереван, 21—30 сентября 1960 г. – Ереван: НТИ СИХ Арм. ССР, 1964. – С. 343.
135. Шморгуненко, Н.С. Комплексная переработка и использование отвальных шламов глиноземного производства / Н.С. Шморгуненко, В.И. Корнеев. – Москва: Металлургия, 1982. – 129с.
136. Шопперт, А.А. Влияние солей алюминия на декомпозицию щелочно-алюминатных растворов. Автореферат диссертации канд. тех. наук. / А.А. Шопперт. – Екатеринбург: УрФУ, 2013. – 21 с.
137. Щербина, В.В. / В.В. Щербина // Геохимия. – 1963. – № 3. – С. 229.
138. Щербина, В.В. / В.В. Щербина // Геохимия. – 1939. – № 1. – С. 23.
139. Технологическая инструкция. Производство глинозёма. ТИ 455.30.01 – 2008. ООО «РУС-Инжиниринг», «УАЗ-СУАЛ». Каменск-Уральский, 2008. – 112 с.
140. Abramowitz, M. Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables, 9th printing / M. Abramowitz, I. A. Stegun. – New York: Dover, 1972. – 881 p.
141. Allred, A.L. / A.L. Allred, E.G. Rochow // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1958. – vol. 5, N 4. – PP. 264.
142. Bennett, F.R. A GMDH Approach to Modelling Gibbsite Solubility in Bayer Process Liquors / F.R. Bennett, P. Crew, K.K. Muller // International Journal of Molecular Science. – 2004. – V. 5. – PP. 101–109.
143. Brichkin, V.N. Calculation of the ionic composition of aluminate solutions / V.N Brichkin, T.E. Litvinova, V.V. Vasilyev, **A.T. Fedorov** // TRAVAUX 48, Proceedings of the 37th International ICSOBA Conference. – 2019. – V. 44(48). – PP. 359-364.
144. 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 /

V.N. Brichkin, **A.T. Fedorov** // Non-ferrous metals. – 2021. – Vol. 2 (51). – PP. 27–32.

145. Chen, N.Y. Physical Chemistry of Alumina Production / N.Y. Chen. – Shanghai: Scientific and Technical Publishers, 1962. – 325 p.

146. Fricke, R. Untersuchungen über die Gleichgewichte in den Systemen $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O--H}_2\text{O}$ und $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--K}_2\text{O--H}_2\text{O}$ / R. Fricke, P. Jucaitis // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1930. – Band 191. – PP. 129–149.

147. Fricke, R. Z. / R. Z. Fricke // Elektrochem. – 1920. – B. 26, N 7/8. – s. 129.

148. Gerson, A.R. An investigation of the mechanism of gibbsite nucleation using molecular modeling / A.R. Gerson, J. Ralston, R. Smart // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 1996. – V. 110. – PP. 105–109.

149. Golubev, V.O. Systems and aids mathematical modeling of the alumina refinery methods: problems and solutions / V.O. Golubev, D.G. Chistiakov, V.N. Brichkin, T.E. Litvinova // Non-ferrous Metals. – 2019. – No. 1. – PP. 40–47.

150. Golubev, V.O. Population balance of aluminate solution decomposition: Physical modelling and model setup / V.O. Golubev, D.G. Chistyakov, V.N. Brichkin, M.F. Postika // Tsvetnye Metally. – 2019 – V. 8. – PP. 75–81.

151. 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.

152. Israelachvili, J.N. Intermolecular and Surface Forces / J.N. Israelachvili. – London: Academic Press, 2011. – 706 p.

153. Jesus Alcala. Effect of the total soda on the liquor productivity in precipitation and occluded soda in the hydrate / Jesus Alcala, Nelson Angulo // Light Metals – 2005. – PP. 89–91.

154. Johnston, C. Raman Study of Aluminum Speciation in Simulated Alkaline Nuclear Waste/ C. Johnston, S. Agnev, J. Shoonover, J.W. Kenney, B. Page, J. Osborn, R. Corbin // *Environmental Science and Technology*. – 2002. – V. 36, Iss. 11. – PP. 2451–2458.

155. Jucaitis, P. / P. Jucaitis // *Z. anorg. allgem. Chem.* – 1934. – B. 220, Hf. 3. – s. 257.

156. Königsberger, E. Comprehensive Model of Synthetic Bayer Liquors. Part 1. Overview / E. Königsberger, G. Eriksson, P.M. May, G. Hefter // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2005. – V. 44. -PP. 5805–5814

157. Königsberger, E. Comprehensive Model of Synthetic Bayer Liquors. Part 2. Densities of Alkaline Aluminate Solutions to 90 °C / E. Königsberger, S. Bevis, G. Hefter, P.M. May// *Jornal of Chemical Engineering Data*. – 2005. – V. 50. – PP. 1270–1276.

158. Königsberger, E. Comprehensive Model of Synthetic Bayer Liquors. Part 3. Sodium Aluminate Solutions and the Solubility of Gibbsite and Boehmite / E. Königsberger, P.M. May, G. Hefter // *Monatshefte fur Chemie*. – 2006. – V. 137. – PP. 1139–1149.

159. Li, X. The applicability of Debye-Huckel model in $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ – NaOH – H_2O system / X. Li, W. Lu, G. Feng, G. Liu, Z. Peng, Q. Zhou, Y. Meng // *The Chinese Journal of Process Engineering*. – 2005. – V. 5, Iss. 5. – PP. 525–528.

160. Mengjie, L. Phase Equilibrium in the Ternary System K_2O – Al_2O_3 – H_2O at 323.15, 333.15, 343.15, and 353.15 K / L. Mengjie, Y. Junxiang, X. Jin, L. Chenglin, S. Xingfu, Y. Jianguo, // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2020. – V.65, Iss.7. – PP. 3463–3471.

161. Nguyen, T.T.N., Speciation of alumina in aqueous solution and its interaction with silicate ion / T.T.N. Nguyen, M.S. Lee // *Geosystem Engineering*. – 2019. – V. 22. – PP. 232–238.

162. Nortier, P. Modelling the solubility in Bayer liquors: A critical review and new models / P. Nortier, P. Chagnon, A.E. Lewis // *Chemical Engineering Science*. – 2011. – V. 66. – PP. 2596–2605.

163. Oglesby, N.E. / N.E. Oglesby // J. Amer. Chem. Soc. – 1929. – vol. 51, N. 8. – PP. 2352.
164. Oholm, L.W. / L.W. Oholm // Z. phys. Chem. – 1905. – B. 50. Hf. 3. – s. 309.
165. 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. – PP. 111–114
166. Qun Zhao. Kinetics of crystallization in sodium aluminate liquors / Qun Zhao, Yanli Xie, Shiwen Bi, Zijian Lu, Yihong Yang, Bo Li // Light Metals. – 2004. – p. 71–75.
167. Ramkrishna, D. Population balances. Theory and Applications to Particulate Systems in Engineering / D. Ramkrishna. – London: Academic Press, 2000. – 355 p.
168. Roelof Den Hond. Alumina yield in the Bayer process past, present and prospects / Roelof Den Hond, Iwan Hiralal, Ab Rijkeboer // Light Metals. – 2007. – p. 37–41.
169. Rosenberg, S.P. A Thermodynamic Model for Gibbsite Solubility in Bayer Liquors / S.P. Rosenberg, S.J. Healy // – Fourth International Alumina Quality Workshop. Darwin, 2-7 June 1996. Darwin, 1996. – PP. 301–310.
170. 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. – PP. 1123–1128.
171. Sipos, P. Chemical speciation in concentrated alkaline aluminate solutions in sodium, potassium and caesium media. Interpretation of the unusual variations of the observed hydroxide activity / P. Sipos, M. Schibeci, G. Peintler, P.M. May, G. Heftera // Dalton Transactions. – 2006. – Iss. 15. – PP. 1858–1866.
172. Sipos P. The structure of Al(III) in strongly alkaline aluminate solutions — A review / Sipos P. // Journal of Molecular Liquids. – 2009. – 146(2009). – PP. 1–14.

173. 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. – PP. 909–911.
174. Sweegers, C. Morphology, evolution and other characteristics of gibbsite crystals grown from pure and impure aqueous sodium aluminate solutions / C. Sweegers, H.C. de Coninck, H. Meekes, W.J.P. van Enckevort, I.D.K. Hiralal, A. Rijkeboer // *Journal of Crystal Growth*. – 2001. – V. 233. – PP. 567–582.
175. Szabo, Z.G. Investigation of complex equilibria by water-activity measurement / Z.G. Szabo, J. Wajand, K. Burger // *Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae*. – 1975. – V. 86, Iss. 2. – PP. 147–158.
176. Tossell, J.A. Theoretical studies on aluminate and sodium aluminate species in models for aqueous solution: $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, and $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ / J.A. Tossell // *American Mineralogist*. – 1999. – V. 84, – PP. 1641–1649.
177. Wei, J. 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. – PP. 2470–2473.
178. 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. – PP. 617–620.
179. Zhanwey, Liu. Theory and experiment on cooling strategy during seeded precipitation / Zhanwey Liu, Wenmi Chen, Wangsing Li // *Light Metals*. – 2011. – p. 227–230.

ПРИЛОЖЕНИЕ А**Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ****РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ****СВИДЕТЕЛЬСТВО****о государственной регистрации программы для ЭВМ****№ 2022615014****Программа для расчёта ионного состава равновесных
алюминатных растворов глинозёмного производства****Правообладатель: *федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский горный университет» (RU)*****Авторы: *Бричкин Вячеслав Николаевич (RU), Федоров
Алексей Томасович (RU), Федоров Александр Томасович
(RU)*****Заявка № 2022614327****Дата поступления 24 марта 2022 г.****Дата государственной регистрации****в Реестре программ для ЭВМ 29 марта 2022 г.****Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности****Ю.С. Зубов**



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
ГОСУДАРСТВЕННАЯ РЕГИСТРАЦИЯ ПРОГРАММЫ ДЛЯ ЭВМ

Номер регистрации (свидетельства): 2022615014	Автор(ы): Бричкин Вячеслав Николаевич (RU), Федоров Алексей Томасович (RU), Федоров Александр Томасович (RU)
Дата регистрации: 29.03.2022	Правообладатель(и): федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет» (RU)
Номер и дата поступления заявки: 2022614327 24.03.2022	
Дата публикации и номер бюллетеня: 29.03.2022 Бюл. № 4	
Контактные реквизиты: нет	

Название программы для ЭВМ:

Программа для расчёта ионного состава равновесных алюминатных растворов глинозёмного производства

Реферат:

Программа предназначена для определения содержания ионов алюминия $Al(OH)_4^-$, AlO_2^- и $Al_2O(OH)_6^{2-}$ в натриевых алюминатных растворах по значению концентрации Na_2O при 30, 60 и 95°C в диапазоне концентраций Na_2O от 0 до 3,6 моль/л (для 60 и 95°C), и от 0 до 4,5 моль/л (для 30°C). Алгоритм программы основан на математической модели, которая описывает зависимость равновесной концентрации Al_2O_3 от концентрации Na_2O , а также на методике расчёта концентрации двух форм комплексных анионов алюминия, существующих в виде гидратированных мономеров и димеров метаалюминат-иона, на основе использования дополнительного уравнения, представляющего собой производную функцию зависимости в координатах $[Al_2O_3] = f([Na_2O] - [Al_2O_3])$. Программа выполнена в рамках гранта РФФИ № 18-19-00577.

Язык программирования: C++

Объем программы для ЭВМ: 114 КБ

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Код программы для ЭВМ

```

#include "MyForm.h"
#include "IonF.h"
#include <stdio.h>
#include <string>
#include <iostream>
#include <fstream>
#include <windows.h>
#include <winuser.h>

using namespace System;
using namespace System::Windows::Forms;
using namespace System::IO;
using namespace System::Text;
using namespace System::Globalization;
#define Exp Math::Exp
float Temp_Mode;
[STAThreadAttribute]
void main(array<String^>^ args) {
    FreeConsole();
    Application::EnableVisualStyles();
    Application::SetCompatibleTextRenderingDefault(false);
    Allon::MyForm AIForm;
    Application::Run(% AIForm);
}

System::Void Allon::MyForm::button1_Click(System::Object^ sender, System::EventArgs^ e)
{
    Calculate();
    return System::Void();
}

System::Void Allon::MyForm::Na2O_KeyPress(System::Object^ sender,
System::Windows::Forms::KeyPressEventArgs^ e)
{
    wchar_t number = e->KeyChar;

    if ((number <= 47 || number >= 58) && number != 8 && number != 44 && number != 46) //цифры,
клавша BackSpace и запятая в ASCII
    {
        e->Handled = true;
    }
    if (number == 13) //Enter
    {
        Na2O->Text = Na2O->Text->Replace('.', ',');
        Calculate();
    }
    return System::Void();
}

System::Void Allon::MyForm::Calculate() {
    System::String^ Na_TB;
    System::String^ Al2O3_TBv;
    System::String^ AlOH4_TBv;
    System::String^ Al2OOH6_TBv;
    System::String^ AlO2_TBv;
    System::String^ ErrMsg = "Everything is OK.";
    //
    System::String^ DataFile;
}

```

```

//input
double Na_C = 1;
//output
double Al2O3 = 0;
double AlOH4 = 0;
double Al2OOH6 = 0;
double AlO2 = 0;
double Al4pc = 0;
double Al6pc = 0;
double AlOpc = 0;
//Na convert
Na2O->Text = Na2O->Text->Replace('.', ',');
Na_TB = AllIon::MyForm::Na2O->Text;
Na_C = Convert::ToSingle(Na_TB); // single value of Na2O Concentration
Temp_Mode = Convert::ToSingle(comboBox1->SelectedIndex + 1);
//Input check
if (Temp_Mode == 1) {
    if (Na_C <= 0 || Na_C > 4.5F) {
        Na_C = 4.5F;
        ErrMsg = "Values for Na2O concentration must be in range (0 - 4.5] for 30°C.
\nNa2O concentration was set to 4.5 mol/L";
    }
}
else {
    if (Na_C <= 0 || Na_C > 3.6F) {
        Na_C = 3.6F;
        ErrMsg = "Values for Na2O concentration must be in range (0 - 3.6] for 60 and 95°C.
\nNa2O concentration was set to 3.6 mol/L";
    }
}

//MAIN
{
    int TMode = Convert::ToInt32(comboBox1->SelectedIndex);
    //double a, b, Q1, m, n;
    array<Double, 3>^ Data_Init_XY = genew array<Double, 3>(3, 2, 9) { //(3, 2, 9)
    {
        {0.6882, 1.0598, 1.4553, 1.8747, 2.3179, 2.7887, 3.2858, 3.8287}, //, 4.469, 5, 5.4637},
        {0.07843, 0.09627, 0.14598, 0.21882, 0.31471, 0.43706, 0.6196, 0.86294 } //, 1.5076,
2.033, 3.8718 }
    }, //Array 30 C
    {
        {0.69258, 1.07355, 1.4821, 1.91887, 2.30945, 2.8356, 3.341, 4.0029}, // 4.45 }, // 4.85661
    },
        {0.16078, 0.26971, 0.39173, 0.5663, 0.74367, 1.02078, 1.33824, 1.81402} //, 2.63 } //,
3.60892 }
    }, //Array 60 C
    {
        {0.33613, 0.7, 1.09032, 1.53523, 1.96613, 2.47581, 2.99194, 3.56613}, //, 4.24032,
4.94919 },
        {0.13686, 0.26932, 0.44216, 0.70628, 0.98824, 1.35, 1.76667, 2.27549} //, 3.22157,
4.15784 }
    } //Array 95 C
    }; //Array 95 C
    int ArrLenght = Data_Init_XY->GetUpperBound(2);
    int ArrStart = Data_Init_XY->GetLowerBound(2);
    // Import
    if (TMode == 3){
        DataFile = DebugLBL->Text;
        openDataFileDialog->ShowDialog();
        DataFile = openDataFileDialog->FileName;
        DebugLBL->Text = DataFile;
    }
}

```

```

        ReadData(DataFile, Na_C, &Al2O3, &AlOH4, &Al2OOH6, &AlO2);
    }
    else {
    CheckZeros:
        if (Data_Init_XY[TMode, 1, ArrLenght] == 0) {
            ArrLenght = ArrLenght - 1;
            goto CheckZeros;
        }
        double TempVal;
        array<Double, 2>^ Data_XY = gcnew array<Double, 2>(2, ArrLenght + 1);
        //Copy Init to Data_XY
        for (int i = 0; i <= 1; i++) {
            for (int j = ArrStart; j <= ArrLenght; j++) {
                TempVal = Data_Init_XY[TMode, i, j];
                Data_XY[i, j] = TempVal;
            }
        }
        //if (Na_C <= 2.32)
        Al_GetConst(Na_C, TMode, Data_XY, &Al2O3, &AlOH4, &Al2OOH6, &AlO2);
    }
}

//Show result
if (Al2OOH6 < 0) {
    AlOH4 = Al2O3;
    ErrMsg = "Warning: Na value out of approximation range, results corrected.";
}
if (Al2OOH6 < 0) {
    Al2OOH6 = 0;
    ErrMsg = "Warning: Na value out of approximation range, results corrected.";
}
Al4pc = AlOH4 / Al2O3 * 100;
Al6pc = Al2OOH6 / Al2O3 * 100;
AlOpc = AlO2 / Al2O3 * 100;

Al2O3_TBv = Al2O3.ToString("#0.000000");
AlOH4_TBv = AlOH4.ToString("#0.000000");
Al2OOH6_TBv = Al2OOH6.ToString("#0.000000");
AlO2_TBv = AlO2.ToString("#0.000000");

Allon::MyForm::DebugLBL->Text = Convert::ToString(ErrMsg);
Allon::MyForm::Al2O3_TB->Text = Al2O3_TBv;
Allon::MyForm::AlOH4_TB->Text = AlOH4_TBv;
Allon::MyForm::Al2OOH6_TB->Text = Al2OOH6_TBv;
Allon::MyForm::AlO2_TB->Text = AlO2_TBv;
Allon::MyForm::AlOH4pc->Text = Al4pc.ToString("#0.000000");
Allon::MyForm::Al2OOH6pc->Text = Al6pc.ToString("#0.000000");
Allon::MyForm::AlO2pc->Text = AlOpc.ToString("#0.000000");
}
System::Void Allon::MyForm::ReadData(System::String^ Filename, double Conc_RD, double* Al2O3, double*
AlOH4, double* Al2OOH6, double* AlO2) {
    double ConcRD, Al2O3RD, AlOH4RD, Al2OOH6RD, AlO2RD;
    int TMode = Convert::ToInt32(comboBox1->SelectedIndex);
    File^ DataFile;
    String^ Data = DataFile->ReadAllText(Filename);
    array<String^>^ XY = Data->Split('\n');
    array<String^>^ X = XY[0]->Split(',');
    array<String^>^ Y = XY[1]->Split(',');
    String^ X_temp;
    String^ Y_temp;
    int l = X->Length;
    array<Double, 2>^ Data_XY = gcnew array<Double, 2>(2, l);

```

```

for (int i = 0; i <= l - 1; i++) {
    X_temp = X[i]->Trim();
    X_temp = X_temp->Replace(" ", "");
    X_temp = X_temp->Replace("\p", "");
    Y_temp = Y[i]->Trim();
    Y_temp = Y_temp->Replace(" ", "");
    Y_temp = Y_temp->Replace("\p", "");

    Data_XY[0, i] = Convert::ToDouble(X_temp, Globalization::CultureInfo::InvariantCulture);
    Data_XY[1, i] = Convert::ToDouble(Y_temp, Globalization::CultureInfo::InvariantCulture);
}
ConcRD = Conc_RD;
Al_GetConst(ConcRD, TMode, Data_XY, &Al2O3RD, &AlOH4RD, &Al2OOH6RD, &AlO2RD);
*Al2O3 = Al2O3RD;
*AlOH4 = AlOH4RD;
*Al2OOH6 = Al2OOH6RD;
*AlO2 = AlO2RD;
}
System::Void Allon::MyForm::Al_GetConst(double Conc, int Tmode, array<Double, 2>^ DataBank, double*
Al2O3, double* AlOH4, double* Al2OOH6, double* AlO2) {
    double a, b, m, n, dNa_Al, f, Q1, Q2, Q4, Al4_tmp, Q4_sqrt;
    int ni = DataBank->GetUpperBound(1) + 1;
    int TempMode = Tmode;
    double Sum_X = 0, Sum_Y = 0, Sum_LnY = 0, Sum_Xq = 0, Sum_xLnY = 0, LnY = 0, x = 0, y = 0; // a, b;
    double Sum_Z = 0, Sum_Zq = 0, Sum_zLnY = 0; // m, n

    //a, b, m, n
    array<Double, 1>^ z = gcnew array<Double, 1>(ni);

    for (int i = 0; i <= (ni - 1); i++) {

        z[i] = DataBank[0, i] - DataBank[1, i];
    }

    for (int i = 0; i < ni; i++) {
        //a, b
        x = DataBank[0, i];
        y = DataBank[1, i];
        Sum_X = Sum_X + x;
        Sum_Y = Sum_Y + y;
        LnY = Math::Log(y);
        Sum_LnY = Sum_LnY + LnY;
        Sum_Xq = Sum_Xq + x * x;
        Sum_xLnY = Sum_xLnY + (x * LnY);
        //m, n
        Sum_Z = Sum_Z + z[i];
        Sum_Zq = Sum_Zq + z[i] * z[i];
        Sum_zLnY = Sum_zLnY + (z[i] * LnY);
    }

    {
        b = ((Sum_LnY * Sum_X) - (ni * Sum_xLnY)) / ((Sum_X * Sum_X) - (ni * Sum_Xq));

        a = exp((Sum_xLnY - (Sum_Xq * b)) / Sum_X);

        n = ((Sum_LnY * Sum_Z) - (ni * Sum_zLnY)) / ((Sum_Z * Sum_Z) - (ni * Sum_Zq));

        m = exp((Sum_zLnY - (Sum_Zq * n)) / Sum_Z);
    }
    // f, dNa_Al, Q1, Q2, Q4
    switch (TempMode)
    {

```

```

case 0: // 30 C
    *Al2O3 = a * std::exp(b * Conc);
    dNa_Al = Conc - *Al2O3;
    f = m * n * Exp(n * dNa_Al);
    if (Conc < 1.98) {
        Q1 = -(((f * Conc) - (f * *Al2O3) - (2 * *Al2O3)) / (Conc - *Al2O3));
        Q2 = ((f * Conc) - (f * *Al2O3) - (*Al2O3)) / (4 * pow(((f * Conc) - (f * *Al2O3) - (2 *
*Al2O3)), 2));
        Al4_tmp = std::sqrt(16 * *Al2O3 * Q2 + 1);
        *AlOH4 = (Al4_tmp + -1) / (4 * Q2) / 2;
        *Al2OOH6 = -(((8 * *Al2O3 * Q2 + Al4_tmp) - 1) / (8 * Q2));
        *AlO2 = 0;
    }
    else {
        Q4 = (4 * pow((f * (dNa_Al) - (2 * *Al2O3)), 2)) / (((3 * Conc) - (3 * *Al2O3)) * f) + (3
* *Al2O3));
        Q4_sqrt = sqrt(pow(Q4, 2) + (16 * *Al2O3 * Q4));
        *AlOH4 = 0;
        *Al2OOH6 = pow((-Q4 / 4) + (Q4_sqrt / 4), 2) / Q4;
        *AlO2 = (-Q4 / 4) + (Q4_sqrt / 4) / 2;
    }
    break;
case 1: // 60 C
    *Al2O3 = 0.0711 * pow(Conc, 2) + 0.169 * Conc;
    dNa_Al = Conc - *Al2O3;
    f = m * n * Exp(n * dNa_Al);
    if (Conc < 2.2817) {
        Q1 = -(((f * Conc) - (f * *Al2O3) - (2 * *Al2O3)) / (Conc - *Al2O3));
        Q2 = ((f * Conc) - (f * *Al2O3) - (*Al2O3)) / (4 * pow(((f * Conc) - (f * *Al2O3) - (2 *
*Al2O3)), 2));
        Al4_tmp = std::sqrt(16 * *Al2O3 * Q2 + 1);
        *AlOH4 = (Al4_tmp + -1) / (4 * Q2) / 2;
        *Al2OOH6 = -(((8 * *Al2O3 * Q2 + Al4_tmp) - 1) / (8 * Q2));
        *AlO2 = 0;
    }
    else {
        Q4 = (4 * pow((f * (dNa_Al) - (2 * *Al2O3)), 2)) / (((3 * Conc) - (3 * *Al2O3)) * f) + (3
* *Al2O3));
        Q4_sqrt = sqrt(pow(Q4, 2) + (16 * *Al2O3 * Q4));
        *AlOH4 = 0;
        *Al2OOH6 = pow((-Q4 / 4) + (Q4_sqrt / 4), 2) / Q4;
        *AlO2 = (-Q4 / 4) + (Q4_sqrt / 4) / 2;
    }
    break;
case 2: // 95 C
    *Al2O3 = 0.0103 * pow(Conc, 3) + 0.0468 * pow(Conc, 2) + 0.3598 * Conc;
    dNa_Al = Conc - *Al2O3;
    f = m * n * Exp(n * dNa_Al);
    if (Conc < 1.4945) {
        Q1 = -(((f * Conc) - (f * *Al2O3) - (2 * *Al2O3)) / (Conc - *Al2O3));
        Q2 = ((f * Conc) - (f * *Al2O3) - (*Al2O3)) / (4 * pow(((f * Conc) - (f * *Al2O3) - (2 *
*Al2O3)), 2));
        Al4_tmp = std::sqrt(16 * *Al2O3 * Q2 + 1);
        *AlOH4 = (Al4_tmp + -1) / (4 * Q2) / 2;
        *Al2OOH6 = -(((8 * *Al2O3 * Q2 + Al4_tmp) - 1) / (8 * Q2));
        *AlO2 = 0;
    }
    else {
        Q4 = (4 * pow((f * (Conc - *Al2O3) - (2 * *Al2O3)), 2)) / (((3 * Conc) - (3 * *Al2O3))
* f) + (3 * *Al2O3));
        Q4_sqrt = sqrt(pow(Q4, 2) + (16 * *Al2O3 * Q4));
        *AlOH4 = 0;

```

```

        *Al2OOH6 = pow((-Q4 / 4) + (Q4_sqrt / 4), 2) / Q4;
        *AlO2 = -(Q4 / 4) + (Q4_sqrt / 4) / 2;
    }
    break;
case 3: // Import
    *Al2O3 = a * std::exp(b * Conc);
    dNa_Al = Conc - *Al2O3;
    f = m * n * Exp(n * dNa_Al);
    if (Conc < 1.98) {
        Q1 = -(((f * Conc) - (f * *Al2O3) - (2 * *Al2O3)) / (Conc - *Al2O3));
        Q2 = ((f * Conc) - (f * *Al2O3) - (*Al2O3)) / (4 * pow(((f * Conc) - (f *
*Al2O3)), 2));
        Al4_tmp = std::sqrt(16 * *Al2O3 * Q2 + 1);
        *AlOH4 = (Al4_tmp + -1) / (4 * Q2) / 2;
        *Al2OOH6 = -(((8 * *Al2O3 * Q2 + Al4_tmp) - 1) / (8 * Q2));
        *AlO2 = 0;
    }
    else {
        Q4 = (4 * pow((f * (dNa_Al)-(2 * *Al2O3)), 2)) / (((3 * Conc) - (3 * *Al2O3)) * f) + (3
* *Al2O3));
        Q4_sqrt = sqrt(pow(Q4, 2) + (16 * *Al2O3 * Q4));
        *AlOH4 = 0;
        *Al2OOH6 = pow((-Q4 / 4) + (Q4_sqrt / 4), 2) / Q4;
        *AlO2 = -(Q4 / 4) + (Q4_sqrt / 4) / 2;
    }
    break;
default:
    *Al2O3 = a * std::exp(b * Conc);
    dNa_Al = Conc - *Al2O3;
    f = m * n * Exp(n * dNa_Al);
    if (Conc < 1.98) {
        Q1 = -(((f * Conc) - (f * *Al2O3) - (2 * *Al2O3)) / (Conc - *Al2O3));
        Q2 = ((f * Conc) - (f * *Al2O3) - (*Al2O3)) / (4 * pow(((f * Conc) - (f *
*Al2O3)), 2));
        Al4_tmp = std::sqrt(16 * *Al2O3 * Q2 + 1);
        *AlOH4 = (Al4_tmp + -1) / (4 * Q2) / 2;
        *Al2OOH6 = -(((8 * *Al2O3 * Q2 + Al4_tmp) - 1) / (8 * Q2));
        *AlO2 = 0;
    }
    else {
        Q4 = (4 * pow((f * (dNa_Al)-(2 * *Al2O3)), 2)) / (((3 * Conc) - (3 * *Al2O3)) * f) + (3
* *Al2O3));
        Q4_sqrt = sqrt(pow(Q4, 2) + (16 * *Al2O3 * Q4));
        *AlOH4 = 0;
        *Al2OOH6 = pow((-Q4 / 4) + (Q4_sqrt / 4), 2) / Q4;
        *AlO2 = -(Q4 / 4) + (Q4_sqrt / 4) / 2;
    }
    break;
}

double a_S = a, b_S = b, Q1_S = Q1, n_S = n, m_S = m;

System::String^ Result_1 = "Approximation equations:\n\n" +
    "Al2O3 = " + a_S.ToString("#0.0000") + " *
exp^((" + b_S.ToString("#0.0000") + " * " + "Na2O)" +
    "\n\nAl2O3 = " + m_S.ToString("#0.0000") +
" * exp^((" + n_S.ToString("#0.0000") + " * (Na2O - Al2O3))" +
    "\n\nQ1 = " + Q1_S.ToString("#0.0000");

if (checkBox1->Checked) {
    MessageBox::Show(Result_1, "Approximation", MessageBoxButtons::OK, MessageBoxIcon::Asterisk);
}
return System::Void();

```

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Справка об использовании результатов диссертации

Утверждаю

Генеральный директор
ООО «Байкал Недра Гео»
Рыцк А.Ю.

«01» июня 2022 г.



СПРАВКА

об использовании результатов
кандидатской диссертации Федорова Алексея Томасовича
по научной специальности 02.00.04 – Физическая химия

Комиссия в составе:

Председатель: Детков Д.Г.

Члены комиссии:

От ООО «Байкал Недра Гео»:

Главный геолог – Каюков А.Е.;

От ФГБОУ ВО «Горный университет»:

Заведующий кафедрой металлургии - Бричкин В.Н.;

Зам. декана по научной работе факультета переработки минерального сырья -
Фещенко Р.Ю.;

составили настоящую справку о том, что результаты диссертации на тему «Ионный состав и фазовые равновесия в системе $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ применительно к производству глинозёма из сырья с повышенным содержанием калия», подготовленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, представляют интерес для использования в процессе деятельности ООО «Байкал Недра Гео» для оптимизации режимов и разработки математических моделей технологических процессов производства глинозёма и попутной продукции в виде:

- экспериментальных данных по исследованию фазовых равновесий и показателей процессов, реализуемых в системе $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$;
- методик расчета ионных и фазовых равновесий в системе $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$;
- рекомендаций по термодинамическому моделированию равновесий в системе $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ и её близких аналогах с учётом ионного состава растворов.

Использование указанных результатов позволяет:

- повысить качество прогнозирования выпуска товарной продукции при переработке щелочного алюмосиликатного сырья, включая ультракалийевые полевошпатовые породы;
- сократить затраты на проведение работ по настройке моделей технологических процессов глинозёмного производства в условиях изменяющегося состава сырья, вспомогательных материалов и режимов их переработки.

Председатель комиссии

Главный технолог,
ООО «Байкал Недра Гео»

к.х.н.



Детков Дмитрий Генрихович

Члены комиссии:

Главный геолог,
ООО «Байкал Недра Гео»



Каюков Александр Евгеньевич

Заведующий кафедрой металлургии
ФГБОУ ВО «Горный университет»,

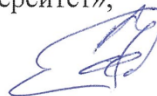
д.т.н.



Бричкин Вячеслав Николаевич

Зам. декана по научной работе
факультета переработки минерального
сырья ФГБОУ ВО «Горный университет»,

к.т.н.



Фещенко Роман Юрьевич