

Крутько Ирина Григорьевна – канд.техн.наук, ст.науч.сотр., доцент кафедры «Химическая технология топлива» ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», Донецк, Украина, e-mail: techlab@ukr.net.

Пульникова Юлия Викторовна – ассистент кафедры «Химическая технология топлива» ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», Донецк, Украина, e-mail: yulya_karpovich@mail.ru.

УДК 669.712

А.А.Клименко (ООО «Промцемент»), **В.В.Шаповалов**, д-р хим.наук, проф., **Т.В.Колесник**, **Т.В.Шаповалова**, **А.А. Осовская** (ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет»)

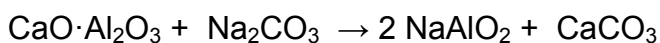
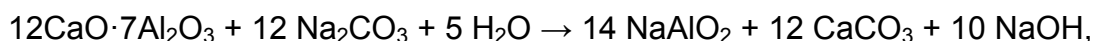
К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ВЫДЕЛЕНИЯ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ АЛЮМИНАТА НАТРИЯ

Предложена принципиально новая схема процесса карбонизации алюминатных растворов, включающая образование в качестве первичного продукта алюмокарбоната натрия и последующее его превращение в гидроксид алюминия в реакции с алюминатом натрия. Составлена математическая модель процесса, объясняющая причины загрязнения гидроксидом алюминия соединениями натрия.

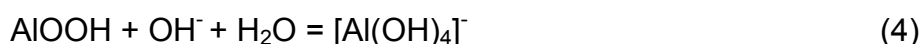
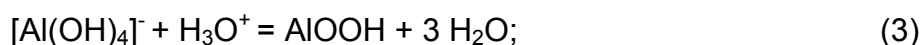
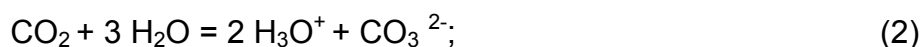
Ключевые слова: алюминат натрия, гидроалюмокарбонат, карбонизация, математическая модель

Карбонизация — один из методов, применяемых в практике производства глинозема для разложения алюминатных растворов с целью выделения кристаллической гидроокиси алюминия [1].

При получении глинозема способом спекания с известняком в спеках образуются соединения $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Выщелачивание спеков содовым раствором приводит к разложению алюмокальциевых спеков с переходом глинозема в жидкую фазу в виде алюмината натрия (NaAlO_2) в соответствии с уравнениями [1, 2]:



Для выделения $\text{Al}(\text{OH})_3$ целесообразно применение карбонизации, так как, наряду с гидроокисью алюминия, получается раствор соды, который используется как оборотный раствор. С химической точки зрения процесс карбонизации протекает в несколько стадий [3]. Диоксид углерода сначала расходуется на преодоление буферной емкости с последующим формированием рентгеноаморфной фазы, которая растворяется в избытке каустической щелочи:



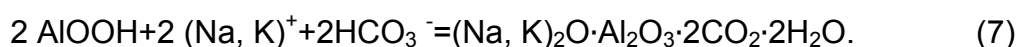
В условиях сопоставимых скоростей образования новых частиц и кристаллизации в твердую фазу выделяется тригидроксид алюминия:



При дальнейшей карбонизации углекислота расходуется на образование в растворе бикарбонатных ионов:



При величинах pH жидкой фазы ниже 10 ед. и увеличения содержания в ней ионов HCO_3^- происходит образование алюмокарбонатов щелочных металлов:



На карбонизацию алюминатного раствора, т.е. на течение самого процесса и главным образом — на качество получаемого гидрата окиси алюминия, существенное влияние оказывают следующие факторы: 1) температурные условия; 2) перемешивание; 3) продолжительность (скорость карбонизации); 4) степень (глубина) разложения раствора. В промышленных условиях эти факторы должны сочетаться таким образом, чтобы получаемый гидрат окиси алюминия содержал возможно меньше примесей кремнезема и щелочи, а крупность кристаллов его была такой, чтобы гидратная пульпа хорошо фильтровалась. Если на загрязнение гидроокиси алюминия кремнеземом наиболее существенное влияние оказывает чистота исходного алюминатного раствора, то на загрязнение гидрата щелочью влияет совокупность многих факторов, поэтому природа (происхождение) щелочи в гидроокиси алюминия не столь проста. Примесь щелочи содержится в гидроокиси алюминия, во-первых, в виде так называемой отмываемой щелочи, которая может быть полностью удалена из гидрата кипячением с водой и представляет собой щелочь, адсорбированную гидроокисью из маточного раствора; во-вторых, в виде связанной щелочи (гидроалюмосиликат натрия) и, в-третьих, в виде так называемой межкристальной щелочи, которая заключена между гранями отдельных кристаллов гидроокиси в агрегатах. Межкристальная щелочь может быть удалена только при нагревании гидроокиси алюминия до высокой температуры. Примесь щелочи в гидроокиси алюминия, помимо ухудшения качества получаемого Al_2O_3 , увеличивает безвозвратные потери.

В основу приведенных в литературе схем процесса карбонизации (аналогичных схеме 1-7) положен факт, что алюмокарбонаты щелочных металлов получают в конце процесса карбонизации и рассматриваются как примесные продукты.

Однако наиболее полное и систематическое исследование влияния разных факторов на процесс карбонизации алюминатных растворов приведенное в [4] (табл. 1-3) показывает, что в большей или меньшей степени получаемый гидроксид алюминия всегда содержит гидроалюмокарбонат натрия.

Таблица 1. Влияние температуры карбонизации натриевых алюминатных растворов на образование гидроалюмокарбоната натрия. В исходных растворах (г/л): $Al_2O_3 = 9.4$, $Na_2O_{\text{к}} = 10.6$, $Na_2O_{\text{у}} = 85.6$. Концентрация $CO_2 = 100\%$ [4]

Температура карбонизации, °С	Содержание Al_2O_3 (%) в выделяющихся осадках в виде	
	гидроксида алюминия	гидроалюмокарбоната натрия
20	72	28
40	41	59
60	19	81
80	3	97
90	0	100

Таблица 2. Влияние продолжительности карбонизации натриевых алюминатных растворов без механического перемешивания на содержание примеси щелочи в гидроксиде алюминия. В исходных растворах (г/л): $Al_2O_3 = 95-105$, $Na_2O_{\text{о}} = 135-160$, $Na_2O_{\text{к}} = 95-105$. Температура карбонизации – 80-85 °С. Концентрация CO_2 в газовой смеси - 20% [4]

Продолжительность карбонизации	Содержание Na_2O в гидроксиде алюминия, %
9 час.10 мин.	9.10
12 час.45 мин.	7.67
15 час.30 мин.	4.50

Таблица 3. Влияние скорости пропускания углекислого газа на образование гидроалюмокарбоната натрия при карбонизации натриевых алюминатных растворов. Температура карбонизации 90°С [4]

Скорость пропускания 100%-ного CO_2 л/час	Продолжительность карбонизации, час.	Состав исходных растворов, г/л			Содержание Al_2O_3 , (%) в выделяющихся осадках в виде	
		Al_2O_3	$Na_2O_{\text{о}}$ общая	$Na_2O_{\text{к}}$ каустическая	гидроксида алюминия	ГАКН*
78	40 мин.				14	86
34	1.5	25.4	85.6	29.2	42	58
9	6.0				67	33
60	0.5				4	96
30	1.0	17,2	85.6	18,6	28	72
9	6.0				44	56
60	0.25				73	27
30	1.0	9.4	12.7	10.6	91	9
15	2.0				97	3

*) гидроалюмокарбонат натрия

Анализ данных позволяет сделать следующие выводы:

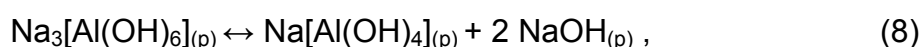
- 1- При карбонизации алюминатных растворов некоторая доля алюминия всегда выделяется в виде гидроалюмокарбоната натрия.
- 2- Увеличение скорости подачи углекислого газа и его концентрации увеличивает долю гидроалюмокарбоната натрия.

3- Увеличение температуры способствует образованию гидроалюмокарбоната натрия [4, 5].

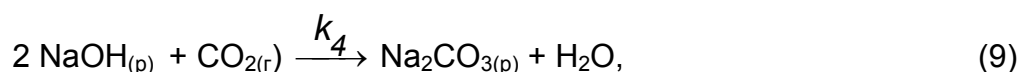
4- Увеличение времени карбонизации уменьшает содержание гидроалюмокарбоната и увеличивает содержание гидроксида алюминия.

Исходя из представлений координационной химии, учитывая, что алюминат натрия является координационным соединением, можно предложить альтернативную схему карбонизации исходящую из того, что первичным продуктом карбонизации является гидроалюмокарбонат натрия, который в дальнейшем взаимодействует со щелочью и алюминатом натрия с образованием гидроксида алюминия. Процесс карбонизации с этих позиций можно представить следующей схемой (индексы (р), (г) и (т) означают раствор, газ, твердое):

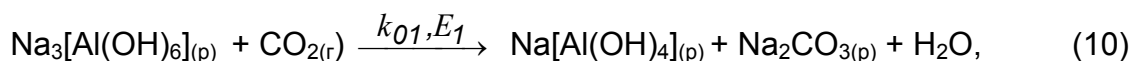
Алюминат натрия в растворе:



Начальный период карбонизации (индукционный период) при котором не наблюдается выпадение осадков гидроксида алюминия и гидроалюмокарбоната натрия:



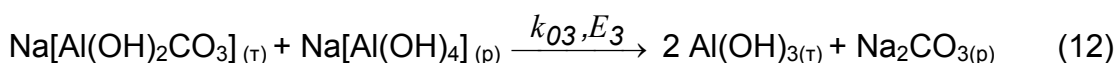
или суммарно:



В растворе равновесие реакции (8), в результате связывания NaOH, смещается в сторону образования $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ и начинается его карбонизация с образованием гидроалюмокарбоната натрия:



Осадок $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3]_{(t)}$ взаимодействует с раствором алюмината натрия с образованием гидроксида алюминия:



Предложенная схема подтверждается следующими экспериментальными данными:

1. Карбонизация алюминатного раствора имеет время индукции, в течение которого в растворе увеличивается концентрация карбоната натрия, но не происходит выделение из раствора твердых фаз гидроксида и гидрокарбоната алюминия – в растворе протекают реакции (8 - 10).

2. Гидрокарбонат натрия может взаимодействовать с алюминатным раствором по реакции (12) с образованием $\text{Al}(\text{OH})_3$, что подтверждается изменением ИК-спектров продуктов, содержащих ГАКН. После воздействия на них алюминатных растворов ИК-спектр продукта идентичен спектру $\text{Al}(\text{OH})_3$ (рис. 1). Поскольку реакция (12) является гетерогенной (твердое - раствор), то скорость ее будет относительно невелика

3. Образцы осадка после индукционного периода содержат гидроалюмокарбонат натрия. Его количество зависит от условий карбонизации (табл. 1-3) и рис. 2. Это обусловлено протеканием реакции (11). Скорость

последней будет увеличиваться с увеличением концентрации CO_2 , скорости его подачи (табл.3) и с увеличением температуры (рис.2).

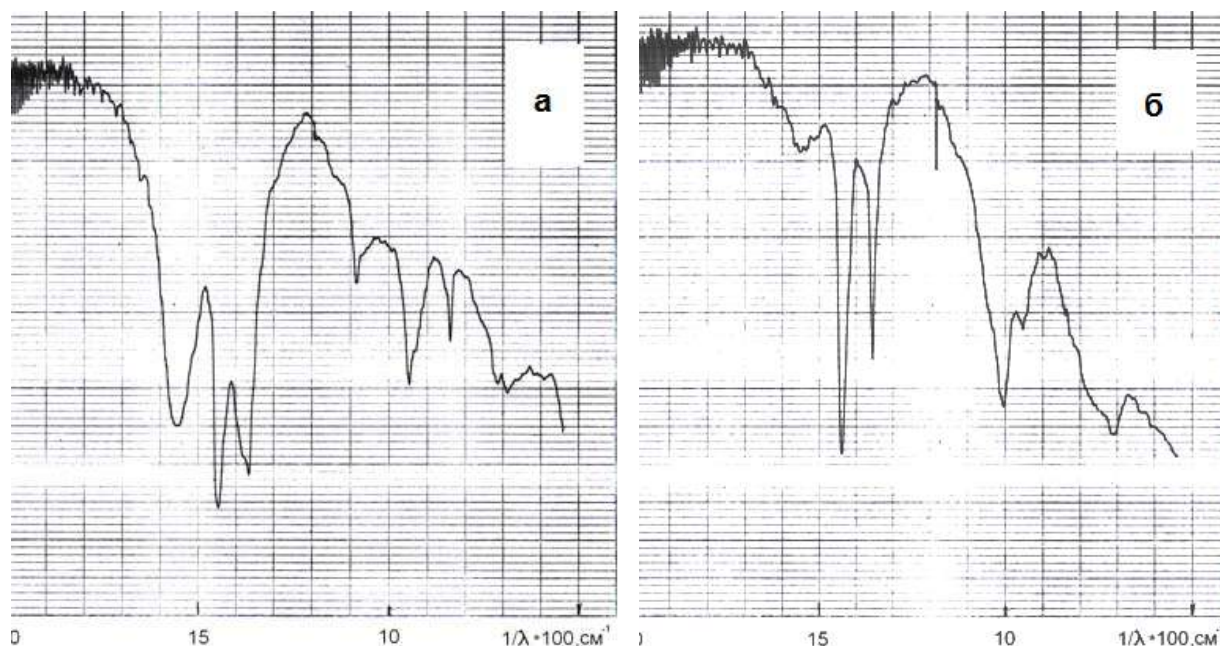


Рис.1. ИК-спектры продукта карбонизации алюминатного раствора (а) и продукта его взаимодействия с алюминатным раствором (б). Исходная концентрация раствора перед карбонизацией - 51,6 г/л Al_2O_3 , скорость подачи CO_2 - 0,2 л/мин. (10 % углекислотно-воздушная смесь), время карбонизации 30 мин., температура - 70 °С, содержание ГАКН в гидроксиде алюминия - 35,6 %. Время взаимодействия гидроалюмокарбоната с алюминатным раствором 150 мин., $T = 70$ °С, содержание ГАКН в гидроксиде алюминия - 1,1 %

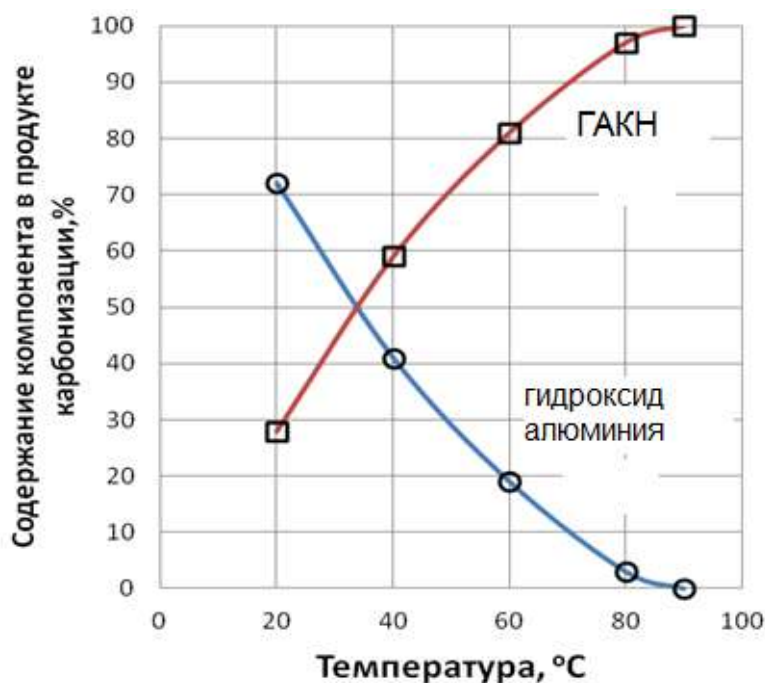


Рис.2. Влияние температуры на образование гидроксида алюминия и гидроалюмокарбоната натрия. Используются данные [4]

Схеме (9-12) соответствует следующая система дифференциальных уравнений:

$$\frac{d}{dt}y_0 = -k_1 \cdot y_0 \cdot CO_2$$

$$\frac{d}{dt}y_1 = k_1 \cdot y_0 \cdot CO_2 - k_2 \cdot y_1 \cdot CO_2 - k_3 \cdot y_1 \cdot y_2$$

$$\frac{d}{dt}y_2 = k_2 \cdot y_1 \cdot CO_2 - k_3 \cdot y_1 \cdot y_2$$

$$\frac{d}{dt}y_3 = 2 \cdot k_3 \cdot y_1 \cdot y_2$$

$$\frac{d}{dt}y_4 = -k_4 \cdot CO_2 \cdot y_4^2$$

$$\frac{d}{dt}y_5 = 0.5k_4 \cdot CO_2 \cdot y_4^2 + k_3 \cdot y_1 \cdot y_2 + k_1 \cdot y_0 \cdot CO_2$$

где $y_0, y_1, y_2, y_3, y_4, y_5$ – текущие концентрации $Na_3[Al(OH)_6]$, $Na[Al(OH)_4]$, $Na_3[Al(OH)_2CO_3]$, $Al(OH)_3$, $NaOH$ и Na_2CO_3 соответственно; CO_2 – условная концентрация CO_2 .

Кинетические параметры (k_i) гетерогенных реакций (9 - 12) представляют собой некоторые комплексные величины, включающие в себя непосредственно химическое взаимодействие, гидродинамические и теплофизические условия, размер частиц твердой фазы, скорость перемешивания раствора и т.д. По этой причине они могут быть относительно определенными лишь при фиксированных условиях реализации технологического процесса карбонизации алюминатных растворов. По этой причине задача анализа решений приведенной системы уравнений состоит не в получении конкретных численных результатов, а в подтверждении принципиальной возможности правильного отклика предложенной схемы реакций на изменение условий карбонизации.

Результаты расчета в виде формализованных кинетических кривых представлены на рис. 3 и 4.

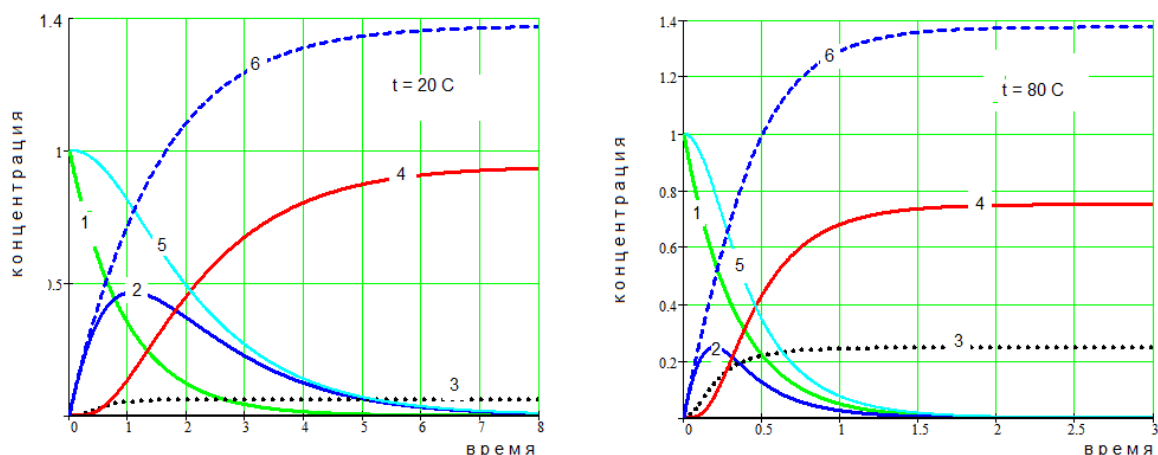


Рис.3. Влияние температуры на карбонизацию алюминатного раствора. 1 – $Na_3[Al(OH)_6]$, 2 – $Na[Al(OH)_4]$, 3 – $Na_3[Al(OH)_2CO_3]$, 4 – $Al(OH)_3$, 5 – суммарная концентрация Al^{3+} в растворе, 6 – Na_2CO_3 . $CO_2 = 0.5$. ($k_{01}=1 \cdot 10^3$, $E_1=15000$; $k_{02}=2 \cdot 10^6$, $E_2=36000$; $k_{03}=2 \cdot 10^3$, $E_2=14000$; $k_4=4$)

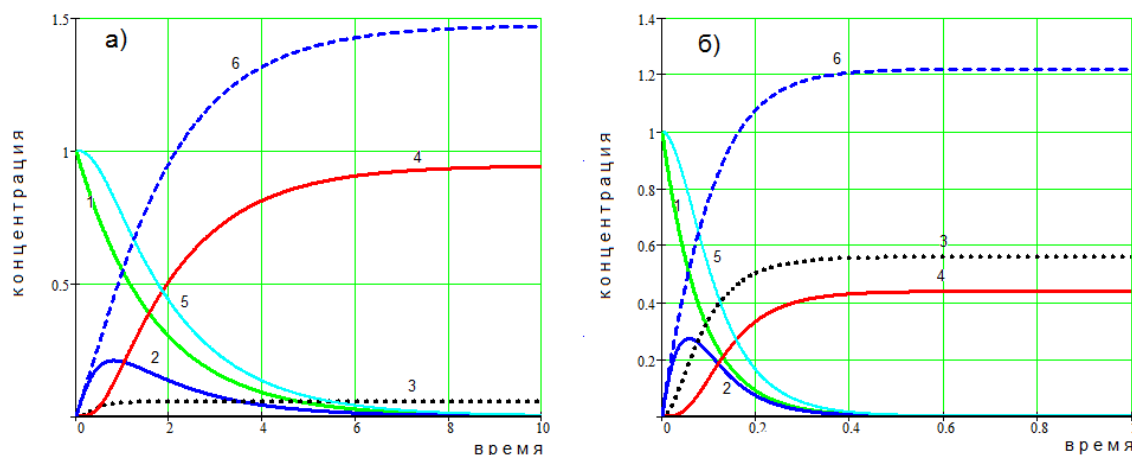


Рис.4. Влияние скорости CO_2 на карбонизацию алюминатного раствора. а) $\text{CO}_2 = 0.1$ б) $\text{CO}_2 = 2.0$. Температура $80\text{ }^\circ\text{C}$. 1 – $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$, 2 – $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, 3 – $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3]$, 4 – $\text{Al}(\text{OH})_3$, 5 – суммарная концентрация Al^{3+} в растворе, 6 – Na_2CO_3 . ($k_{01}=1\cdot 10^3$, $E_1=15000$; $k_{02}=2\cdot 10^6$, $E_2=36000$; $k_{03}=2\cdot 10^3$, $E_2=14000$; $k_4=4$)

Как видно из рис.3, температура карбонизации существенно влияет на соотношение (гидроксид алюминия) : (алюмокарбонат натрия). С повышением температуры доля алюмокарбоната натрия существенно возрастает. С повышением скорости пропускания CO_2 количество получаемого $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3]$ может превысить количество $\text{Al}(\text{OH})_3$ (рис. 4, б). В то же время (рис.4), уменьшение скорости подачи CO_2 позволяет выделять из алюминатного раствора преимущественно гидроксид алюминия даже при высокой температуре (рис.4, а).

Расчетные кривые влияние температуры на образование гидроксида алюминия и гидроалюмокарбоната (рис.5) натрия идентичны кривым, построенным на основе экспериментальных данных [4] и представленных на рис.2.

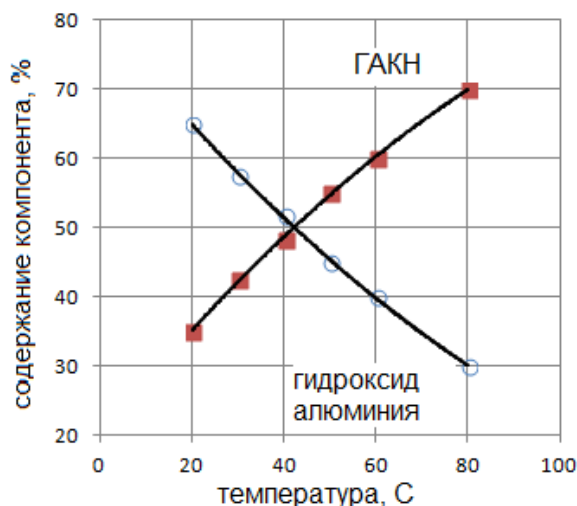


Рис.5. Расчетные кривые влияние температуры на образование гидроксида алюминия и гидроалюмокарбоната натрия. $\text{CO}_2=1.5$. ($k_{01}=1\cdot 10^3$, $E_1=15000$; $k_{02}=2\cdot 10^6$, $E_2=36000$; $k_{03}=2\cdot 10^3$, $E_2=14000$; $k_4=4$)

Таким образом предложенная нами схема химических реакций позволяет принципиально изменить организацию технологического процесса карбонизации алюминатных растворов. Вместо трудно контролируемой одной

стадии карбонизации всего алюминатного раствора, поступающего с отделения выщелачивания, получение гидроксида алюминия можно осуществлять в две хорошо контролируемые стадии. Для этого раствор после выщелачивания глинозема следует разделить на две части. Первую часть раствора необходимо карбонизовать до полного выделения алюминия в виде осадка гидроалюмокарбоната натрия. После отделения осадок смешивается со второй частью алюминатного раствора и в результате реакции (12) превращается в гидроксид алюминия. Образующийся содовый раствор поступает на выщелачивание спека.

Список использованной литературы

1. Лайнер, А. И. Производство глинозема / А. И. Лайнер, Н. И. Еремин, Ю. А. Лайнер. — М.: Металлургия, 1978. — 420 с.
2. Клименко А.А. О возможности получения глинозема из отходов угле- и горнодобывающей промышленности методом спекания бесщелочного сырья с известняком / В.Н. Вечерко, Л.И. Кукоба, В.В. Шаповалов, В.И. Ванин // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. — 2012. — Вип. 19(199). — С. 151–157.
3. Патент 2197429 (РФ) С01F7/38, С01F7/14 Способ переработки алюминийсодержащего сырья / Липин В.А., Шмаргуненко А.Н., Беликов Е.А., Кузнецов А.А., Лазарев В.Г., Макаров С.Н 14.11.2000 (43). Дата публикации заявки: 27.09.2002 (45). Опубликовано: 27.01.2003.
4. Ханамирова, А. А. Глинозем и пути уменьшения содержания в нем примесей / А. А. Ханамирова / Отв. ред. И.З. Певзнер. — Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1983. — 243 с
5. Томилов Н.П. Об условиях образования гидроалюмокарбонатов при взаимодействии алюминия с растворами карбонатов щелочных металлов / Н.П. Томилов, А.С. Бергер, А.И. Бойкова // Ж. нерган. химии. — 1969. — Т. 14, № 3. — С. 674–680.

Надійшла до редколегії 11.02.2013.

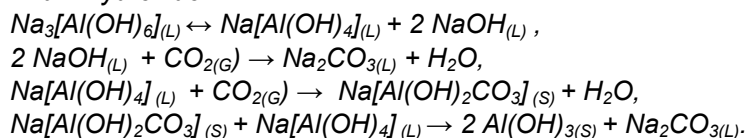
А.О.Клименко, В.В.Шаповалов, Т.В.Колесник, Т.В.Шаповалова, А.А. Осовська СТОСОВНО МЕХАНІЗМА ВИДІЛЕННЯ ГІДРОКСИДУ АЛЮМІНІЮ З РОЗЧИНІВ АЛЮМІНАТУ НАТРІЮ

Запропонована принципово нова схема процесу карбонізації алюмінатних розчинів, що включає утворення як первинного продукту алюмокарбоната натрію й наступне його перетворення в гидроксид алюмінію в реакції з алюмінатом натрію. Складена математична модель процесу, що пояснює причини забруднення гидроксиду алюмінію сполуками натрію.

Ключові слова: алюмінат натрію, гидроалюмокарбонат, карбонізація, математична модель

A. Klimenko, V. Shapovalov, T. Kolesnik, T. Shapovalova, A. Osovskaya TO THE QUESTION ABOUT MECHANISM OF ALUMINUM HYDROXIDE RELEASE OUT OF SODIUM ALUMINATE LIQUIDS

Carbonization – one of methods applied in alumina manufacturing practice for decomposition of aluminate solutions to extract the crystal aluminum hydroxide. According to publications in literature, important for understanding carbonization process is the fact that alumocarbonate of alkaline metals may form at the end of the carbonization process and overviewed as admixtures. But the analysis of the data from the publications and our own researches of variable factors influence on the carbonization process of aluminate liquids shows that extracted aluminum hydroxide always contains more or less amount of sodium alumocarbonate. On the basis of conceptions of coordination chemistry and taking into consideration that sodium aluminate is a coordination compound, an alternative scheme of carbonization has been suggested acting on presumption that the basic product of carbonization is sodium alumocarbonate which interacts with alkaline and sodium aluminate forming the aluminum hydroxide:



The math model of the process has been developed which can show the reasons of aluminum hydroxide contamination with the compounds of sodium. Our suggested scheme of chemical reaction allows to change the organization of technological process of aluminate solutions carbonization in general.

Key words: sodium aluminate, alumocarbonate, carbonization, math model of the process, aluminum hydroxide.

Клименко Андрей Александрович - инженер-технолог ООО «Промцемент», Тел.: (+38099)203 – 95 – 38, E-mail: sandklm@rambler.ru.

Шаповалов Валерий Васильевич – д-р хим.наук, проф., зав. кафедры «Прикладная экология и охрана окружающей среды», ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», ул. Артема, 58, 83000, г.Донецк, Украина; тел.: (+38062)910–397, E-mail: wwshapovalov@gmail.com

Колесник Татьяна Викентьевна – инженер кафедры «Прикладная экология и охрана окружающей среды», ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», ул. Артема, 58, 83000, г.Донецк, Украина.

Шаповалова Тамара Викторовна – ст. препод. кафедры «Природоохранная деятельность», ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», ул. Артема, 58, 83000, г.Донецк, Украина.

Осовская Анастасия Андреевна – студент, ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», ул. Артема, 58, 83000, г.Донецк, Украина; E-mail: nosovske@mail.ru.

УДК 661.847:669.53546.05:502.1

Ю.В. Мнускіна, канд.хім.наук (ДВНЗ «Донецький національний технічний університет»)

ВИТЯГ НІКЕЛЮ З ВІДХОДУ ГАЛЬВАНІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА СУЛЬФАТОМ АМОНІЮ

Досліджено осадження нікелю і цинку з рідкої фази відходу за допомогою сульфату амонію. Вивчено вплив на процес осадження температури процесу, вихідної концентрації іону в розчині, концентрації сірчаної кислоти, також досліджено ефективність осадження сульфатом калію. Визначені оптимальні умови проведення процесу. Досліджено процес співосадження цинку і нікелю сульфатом амонію.

Ключові слова: відходи гальванічного виробництва, нікель, цинк, кобальт, кадмій, сульфат амонію, сульфат калію, подвійна сіль, співосадження цинку і нікелю

В гальванотехніці широко розповсюджені процеси нанесення захисного покриття на поверхню різних металевих виробів, під час яких утворюються відходи з низьким значенням рН. Утилізація відходів гальванотехніки, яка охоплює такі процеси як цинкування, нікелювання та кадмування, є досить складною задачею. Попередня перед скиданням нейтралізація содою цих відходів, що містять в своєму складі цінні компоненти, а саме цинк, нікель, кадмій та інші, дозволяє зменшити негативний вплив на довкілля. Але такий підхід не вирішує головної екологічної проблеми: наявності у них іонів важких металів, що, безперечно, негативно впливають на природні об'єкти. З іншого боку, це втрата коштовних компонентів, що можуть бути використані у промисловості. Тобто, витяг цих металів має переваги як з економічної точки зору, так і з точки зору вирішення природоохоронних проблем [1-4].

Отже, проблема полягає у визначенні способів утилізації відходів електрохімічних і гальванічних виробництв з витягом цінних компонентів: цинку, кадмію, нікелю, міді та кобальту – для їх наступного використання. Метою