

СВОЙСТВА АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ

29.01.2017

Свойства алюминатных растворов, получающихся не только при способе Байера, но и при других щелочных способах производства глинозема, оказывают существенное влияние на технологический процесс. Поэтому рассмотрим их подробнее.

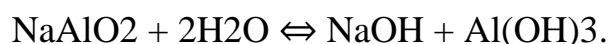
Состав алюминатных растворов прежде всего характеризуется концентрацией глинозема и щелочи, которая обычно выражается в граммах на литр раствора. Щелочь, присутствующую в растворе, подразделяют на свободную, алюминатную и карбонатную. Свободная щелочь находится в растворе в виде NaOH; алюминатная — в виде алюмината и карбонатная — в виде Na₂CO₃. Сумму свободной и алюминатной щелочи называют каустической (Na₂O_{кст.}), а сумму каустической и карбонатной — общей (Na₂O_{общ.}).

Молярное отношение концентраций каустической щелочи и окиси алюминия в растворе называют каустическим модулем, а молярное отношение концентраций общей щелочи и окиси алюминия — общещелочным модулем. Каустический модуль является очень важным показателем, характеризующим данный раствор. Подсчитаем, например, каустический модуль алюминатного раствора, содержащего 200 г/л Na₂O_{кст.} и 180 г/л Al₂O₃.

$$\alpha_{\text{к}} = \text{мол.} \frac{\text{Na}_2\text{O}_{\text{кст}}}{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{200 \cdot 102}{180 \cdot 62} = 1,9,$$

где 62 и 102 — молекулярные веса Na₂O и Al₂O₃. На природу алюминатных растворов существует несколько взглядов. Согласно наиболее распространенному из них, алюминатный раствор представляет собой раствор алюмината натрия как химического соединения NaAlO₂, т. е. является истинным раствором. Согласно этому взгляду, алюминат натрия можно

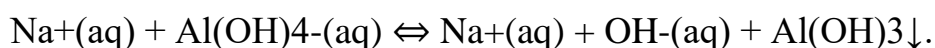
рассматривать как соль, образованную слабой кислотой (гидроокись алюминия) и сильным основанием (едкий натр). Как известно, такие соли способны подвергаться обменному разложению с водой (гидролизу) с образованием малодиссоциированной или труднорастворимой кислоты и основания, в нашем случае по реакции



По данным большинства исследователей, алюминат натрия в растворе находится не в виде молекул NaAlO_2 , а в виде катионов Na^+ и образовавшихся из остатка AlO_2^- , молекул воды и ионов OH^- , комплексных анионов типа $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, $\text{AlO}(\text{OH})_2^-$, $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ и им подобных. Поэтому уравнения процессов растворения алюмината натрия и его гидролиза точнее было бы писать в ионной форме, например: при растворении:



при гидролизе:



Однако ввиду того, что состав комплексных анионов изменяется в зависимости от концентрации раствора и до сих пор точно не установлен, мы и в дальнейшем будем принимать для алюмината натрия в растворе формулу NaAlO_2 .

Реакция гидролиза алюмината натрия является обратимой, т. е. она протекает одновременно в обоих противоположных направлениях. Если скорость прямой реакции больше скорости обратной, то происходит разложение алюмината натрия с образованием кристаллической гидроокиси алюминия. Если же, наоборот, скорость обратной реакции больше скорости прямой, то происходит растворение гидроокиси алюминия с образованием

алюмината натрия. Как увеличение концентрации едкой щелочи, так и повышение температуры приводит к сдвигу равновесия справа налево, т. е. к растворению $Al(OH)_3$; разбавление же растворов и охлаждение их, наоборот, способствует разложению алюминатного раствора и выпадению гидроксида алюминия в осадок, которое ускоряется при вводе так называемой «затравки».

При равенстве скоростей обеих реакций устанавливается химическое равновесие, которое характеризуется тем, что концентрация реагирующих веществ при неизменных условиях больше не изменяется. Полученный при этом алюминатный раствор называют равновесным. Каждому равновесному раствору при данной температуре соответствует совершенно определенная концентрация K_2O и Al_2O_3 в нем. Отложив эти концентрации на осях координат и соединив полученные точки, мы получим изотерму равновесия алюминатного раствора.

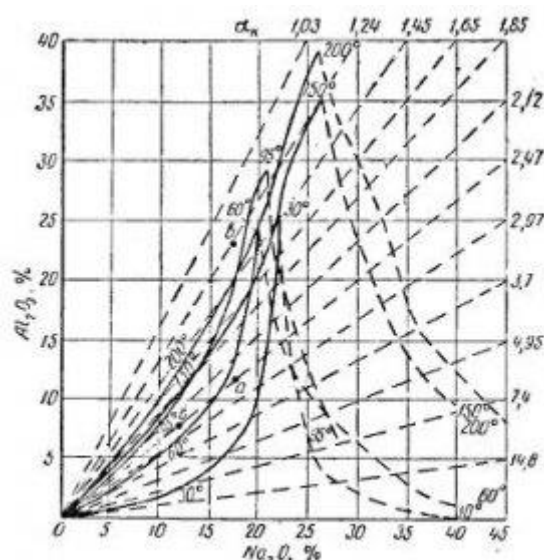


Рис. 2. Изотермы системы $Al_2O_3-Na_2O-H_2O$.

На рис. 2 показаны изотермы равновесия алюминатных растворов для ряда температур (30, 60, 65, 150 и 200° С). Каждая изотерма представляет собой непрерывный ряд растворов едкого натра, насыщенных гидроксидом алюминия при данной температуре, и имеет вид кривой, состоящей из двух пересекающихся ветвей.

Вся диаграмма может быть разделена на ряд областей. Выше левых ветвей изотерм находится область пересыщенных (метастабильных) растворов.

Концентрация глинозема в них превышает равновесную. Поэтому растворы, находящиеся в этой области, являются нестойкими и будут подвергаться разложению с выделением гидроокиси алюминия. Точки, расположенные непосредственно на левых ветвях изотерм, отвечают равновесию алюминатных растворов с гидр аргиллитом (для температур 30, 60 и 95° С) и с бемитом (для температур 150 и 200°С).

Между ветвями изотерм находится область ненасыщенных растворов. Концентрация глинозема в этих растворах ниже равновесной, поэтому они являются стойкими при данной температуре.

Выше правых ветвей находится область пересыщенных растворов алюмината натрия в едком натре, а точки, расположенные на этих ветвях, отвечают равновесию раствора едкой щелочи с алюминатом натрия. На лучах (пунктирные линии) располагаются растворы с одинаковым каустическим модулем.

Следует различать теоретическую стойкость алюминатных растворов и практическую. Теоретически стойкими являются растворы, концентрация глинозема в которых ниже или равна равновесной (т. е. расположенные между ветвями изотерм и на левых ветвях их). Практически стойкими называют такие растворы, которые могут существовать без видимого разложения в течение достаточного для производственных целей времени, хотя концентрация глинозема в них может быть и выше равновесной. Обусловлено это тем, что алюминатный раствор, даже будучи пересыщенным, разлагается очень медленно.

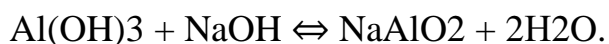
На практическую стойкость алюминатных растворов оказывает влияние целый ряд факторов: каустический модуль раствора, его концентрация и температура, наличие в растворе осадка гидроокиси алюминия и некоторых примесей, перемешивание раствора и др.

С повышением каустического модуля стойкость алюминатных растворов возрастает. Алюминатные растворы с каустическим модулем ниже единицы вообще не могут существовать. Стойкими при обыкновенной температуре можно считать растворы с каустическим отношением не менее 1, 4. С понижением концентрации алюминатного раствора его стойкость падает. Однако очень сильное разбавление раствора (до 8—25 г/л Al_2O_3) вновь приводит к повышению его стойкости.

С понижением температуры до $30^\circ C$ стойкость алюминатных растворов понижается. Дальнейшее снижение температуры приводит к повышению стойкости, что, вероятно, объясняется значительным ростом вязкости раствора. Присутствие в растворе кремнезема, органических и некоторых других примесей повышает его стойкость.

Ознакомившись со свойствами алюминатных растворов, разберем более подробно последовательность физико-химических процессов, протекающих при производстве глинозема способом Байера. Для этого рассмотрим так называемый цикл Байера.

В основе способа Байера лежит химическая реакция



В условиях выщелачивания равновесие этой реакции сдвинуто в правую сторону, т. е. происходит переход гидроокиси алюминия из боксита в раствор в виде алюмината натрия. В условиях декомпозиции равновесие сдвигается в обратную сторону, т. е. происходит гидролиз алюминатного раствора с выделением в осадок кристаллической гидроокиси алюминия. Затраченная при выщелачивании щелочь при декомпозиции высвобождается и возвращается в голову процесса на выщелачивание новых порций боксита. Таким образом, при способе Байера мы имеем замкнутый цикл по щелочи. На рис. 3 показан примерный цикл процесса Байера в системе $Na_2O - Al_2O_3 - H_2O$.

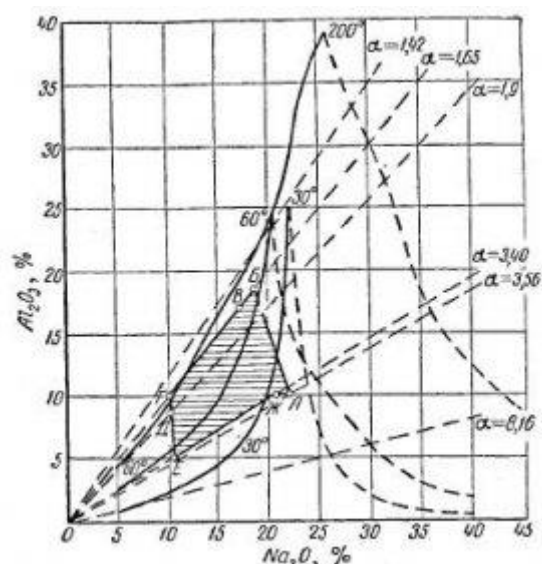


Рис. 3. Цикл процесса Байера с системой $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-H}_2\text{O}$.

Цикл начинается с выщелачивания боксита обратным щелочным раствором. Составу этого раствора отвечает точка А, которая лежит в области не насыщенных глиноземом растворов. При выщелачивании происходит переход глинозема из боксита в раствор, в результате чего раствор из точки А перемещается в точку Б. Каустический модуль раствора при этом понижается (в данном случае с 3,56 до 1,65). Линию АБ, по которой изменяется концентрация раствора при выщелачивании, называют линией выщелачивания. Раствор в точке Б, как видно на диаграмме, является еще не насыщенным глиноземом для температуры 200° , но пересыщенным для температур 30 и 60° . После выщелачивания раствор (автоклавная пульпа) подвергается разбавлению. Разбавление начинается в самом автоклаве за счет пара. Состав раствора при этом перемещается из точки Б в точку В. Далее следует разбавление автоклавной пульпы промывными водами. Так как при разбавлении каустический модуль раствора не изменяется, то точка Г, отвечающая составу раствора после разбавления, должна лежать на линии постоянного каустического модуля. Линия БГ, характеризующая изменений концентрации раствора при разбавлении, представляет собой линию разбавления. Раствор в точке Г имеет температуру порядка $95\text{—}100^\circ$ и является практически стойким.

Смешение алюминатного раствора с затравкой ведет к изменению его каустического модуля, так как вместе с затравкой вносится некоторое количество маточного раствора с высоким каустическим модулем. Состав раствора при этом из точки Г переходит в точку Д. Линия ГД является линией смешения с затравкой.

При декомпозиции раствор, как известно, охлаждается до температуры порядка 60°C и оказывается в области пересыщенных глиноземом растворов. Пересыщенный раствор гидролитически разлагается, что сопровождается снижением концентрации глинозема в нем и повышением каустического модуля. Составу маточного раствора после декомпозиции отвечает точка Е. Линия ДЕ является линией декомпозиции.

Далее следует выпаривание маточного раствора. При выпаривании концентрация раствора повышается, каустический же модуль остается постоянным, поэтому раствор из точки Е перемещается по линии постоянного каустического модуля в точку Ж. Линия ЕЖ представляет собой линию выпаривания.

После добавки свежей щелочи оборотный раствор переходит в точку А, в которой данный цикл заканчивается и начинается новый цикл.