

5. Нерсисян Л. А., Мурадян А. А., Гарибян Т. А., Марголис Л. Я., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж, 1978, т. 31, № 1, с. 33.
6. Гарибян Т. А., Григорян Р. Р., Марголис Л. Я., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1977, т. 234, № 1, с. 90.
7. Арустамян А. М., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1981, т. 256, № 5, с. 1145.
8. Дорунц А. Г., Баберцян Л. П., Арустамян А. М., Оганесян Э. А., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1987, т. 292, № 3, с. 659.
9. Налбандян А. Б., Манташян А. А. — Элементарные процессы в медленных газо-фазных реакциях, Ереван, АН Арм ССР, 1975.
10. Spence R. — J. Chem. Soc., 1939, p. 649.
11. Calvert J. G. — J. Phys. Chem., 1937, v. 61, p. 1206.
12. Gorin E. — Acta Physicochem URSS, 1938, v. 9, p. 681.
13. Варданян И. А., Сачян Г. А., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1979, т. 193, № 1, с. 123.
14. Варданян И. А., Ян С., Налбандян А. Б. — Кин. и кат., 1981, т. 22, № 4, с. 845.
15. Trenwith A. B. — J. Chem. Soc., 1963, № 9, p. 426.
16. Григорян Г. Л., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1977, т. 235, № 2, с. 381.

Армянский химический журнал, т. 42, № 5, стр. 284—288 (1989 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 661.862.369(088.8)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФТОРИДА АЛЮМИНИЯ С ГИДРОКСИДОМ НАТРИЯ

З. А. ГЕВОРКЯН, С. С. КАРАХАНЯН, С. А. САГАРУНЯН и Е. М. ХЕЧУМЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 12 XI 1987

В связи с разработкой технологии регенерации твердых отходов алюминиевой промышленности исследовано взаимодействие фторида алюминия с гидроксидом натрия. Установлено, что скорость реакции зависит от самой медленной стадии процесса—растворения фторида алюминия в растворе гидроксида натрия, и в исследуемой области практически не зависит от скорости вращения мешалки. Определены суммарный временной порядок и кажущаяся константа скорости реакции. Установлено, что при температуре 180° и времени контакта фаз 45 мин реакция практически завершается.

Рис. 5, табл. 1, библиограф. ссылок 5.

Алюминиевая промышленность является одним из основных источников загрязнения окружающей среды фтором. При электролитическом производстве алюминия полезные компоненты, помимо газовой фазы, переходят также в твердые отходы в виде криолита, фторида алюминия и глинозема, которые при выбросе теряются, загрязняя окружающую среду. Анализ твердых отходов Канакерского алюминиевого завода показал следующий средний химический состав, масс. %: Na_2AlF_6 —30,4, AlF_3 —6,0, Al_2O_3 —30,0, сажа и смола—28,98, SiO_2 —1,31, Fe_2O_3 —1,5, SO_4^{2-} —2,5. Известны способы переработки этих отходов каустической содой, позволяющие извлекать из них полезные ком-

поненты: фтор, натрий и алюминий [1, 2]. Однако данные о механизме протекающих при переработке реакций в литературе отсутствуют.

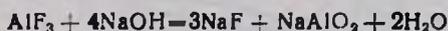
С целью выявления механизма выщелачивания отдельных полезных компонентов (Na_3AlF_6 , AlF_3 , Al_2O_3) были проведены опыты по изучению кинетики взаимодействия фторида алюминия с гидроксидом натрия.

Экспериментальная часть

Исследование проводилось в термостатированной трехтубусной колбе, снабженной мешалкой и обратным холодильником. Температура процесса поддерживалась с точностью до $\pm 0,1^\circ$.

Исходными веществами были раствор гидроксида натрия, приготовленный из препарата марки «х. ч.», и фторид алюминия (безводный) марки «ч».

В 250 мл раствора гидроксида натрия, концентрации 31 г/л по Na_2O , вводили навеску фторида алюминия в количестве, соответствующем стехиометрии реакции:



После смешивания компонентов через определенное время в колбу опускали специально приготовленное из винилпласта фильтрующее приспособление, соединенное с вакуум-насосом. Оно позволяло через определенные промежутки времени (~ 1 с) отбирать пробу отфильтрованного раствора, в которой из-за отсутствия одного из реагирующих компонентов реакция практически останавливалась. В растворе определяли количество фтор-иона по методике [3] и рассчитывали степень прохождения реакции.

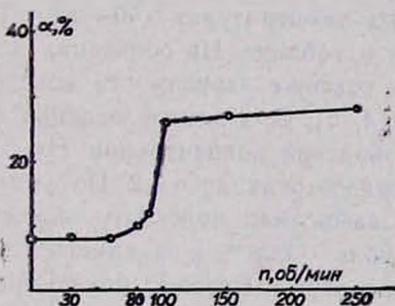


Рис. 1. Зависимость степени прохождения реакции (α) от скорости вращения мешалки (n , об/мин).

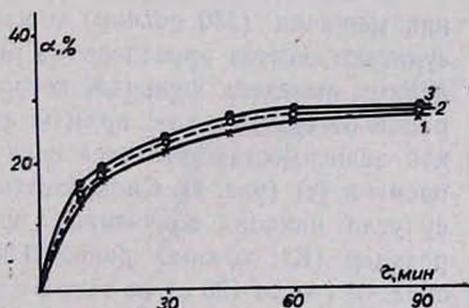


Рис. 2. Зависимость степени прохождения реакции (α) от времени (τ) при различных скоростях вращения мешалки (n , об/мин): 1 — $n = 100$, 2 — $n = 150$, 3 — $n = 250$.

Предварительные опыты проводили при различных скоростях вращения мешалки, температуре 40° и времени выдержки 60 мин. Из рис. 1 видно, что при скорости вращения мешалки $n = 0-60$ об/мин степень прохождения реакции (α) практически не меняется (8%). При $n = 60-90$ об/мин α невысокая (8-12%), что объясняется неполным перемешиванием твердой фазы. Дальнейшее увеличение скорости вра-

щения мешалки приводит к резкому повышению степени превращения, благодаря полному перемешиванию реакционной смеси, и при скоростях вращения мешалки 100—250 об/мин степень прохождения реакции практически не меняется. Результаты опытов, приведенные на рис. 2, свидетельствуют о том, что в указанных пределах скорости вращения мешалки и температуре 40° скорость реакции не зависит от скорости вращения мешалки.

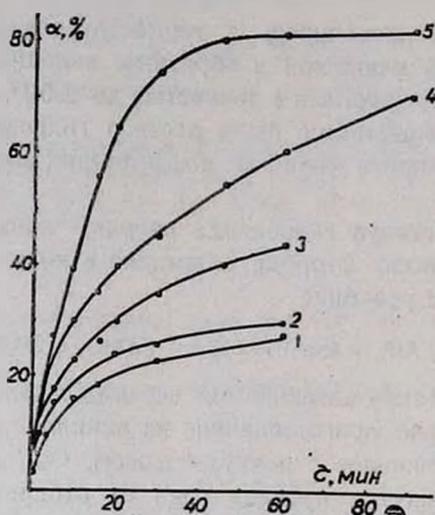


Рис. 3. Зависимость степени превращения (α) от времени при различных температурах: 1 — при 40, 2 — 60, 3 — 70, 4 — 80, 5 — 90°.

В дальнейшем опыты проводили при постоянной скорости вращения мешалки (250 об/мин) и различных температурах (40—90°). Результаты опытов приведены на рис. 3 и в таблице. На основании этих данных выведена функция, которая на графике зависимости концентрации от времени дает прямую линию [4, 5]. Для данной реакции такой зависимостью является величина обратной концентрации ($1/c$) от времени (τ) (рис. 4). Следовательно, порядок реакции $n=2$. По тангенсу угла наклона полученных прямых вычислили константу скорости реакции (K), которая равна $0,084 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ и в кинетической области (\sim до 120 с) не зависит от температуры. Поэтому можно предположить, что скорость реакции обусловлена самой медленной стадией процесса—растворением фторида алюминия в растворе гидроксида натрия.

Были проведены также опыты по определению зависимости степени прохождения реакции от температуры, при постоянном времени контакта фаз (45 и 60 мин). Как следует из кривых рис. 5, в интервале температур 40—60° степень превращения меняется незначительно (27,2—30%), а при температуре 60—90° прямолинейно растет от 30 до 85%. Дальнейшее повышение температуры приводит к резкому увеличению степени превращения и при 180° и времени контакта фаз 45 мин реакция практически завершается.

Таблица

Кинетические данные взаимодействия фторида алюминия
с гидроксидом натрия

Температура, °C	Время, мин	Концентрация, Na ₂ O		1/C л/моль	K, л·моль ⁻¹ ·мин ⁻¹
		г/л	моль/л		
40	0,5	30,27	0,487	2,05	0,08
	0,75	30,0	0,483	2,07	
	1,0	29,76	0,479	2,087	
	1,5	29,6	0,471	2,12	
	2,0	28,76	0,463	2,16	
	3,0	28,0	0,451	2,22	
60	0,5	29,357	0,4735	2,112	0,084
	0,75	29,016	0,468	2,134	
	1,0	28,768	0,464	2,155	
	1,5	28,27	0,456	2,193	
	2,0	27,745	0,4475	2,235	
	3,0	27,28	0,44	2,273	
70	0,5	29,14	0,47	2,128	0,083
	0,75	28,768	0,464	2,155	
	1,0	28,52	0,46	2,174	
	1,5	28,06	0,4525	2,21	
	2,0	27,5	0,4435	2,255	
	3,0	26,66	0,43	2,33	
80	0,5	28,83	0,465	2,15	0,084
	0,75	28,52	0,46	2,174	
	1,0	28,2	0,455	2,198	
	1,5	27,714	0,447	2,237	
	2,0	27,28	0,44	2,273	
	3,0	26,66	0,43	2,326	

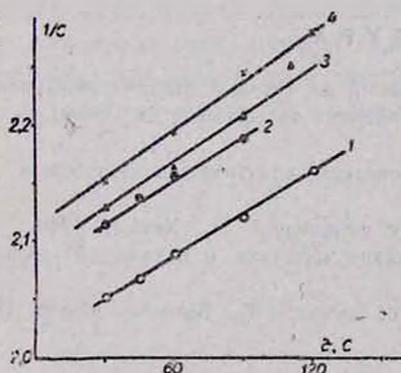


Рис. 4. Зависимость обратной концентрации ($1/C$) от времени (τ):
1 — при 43, 2 — 60, 3 — 70, 4 — 80°.

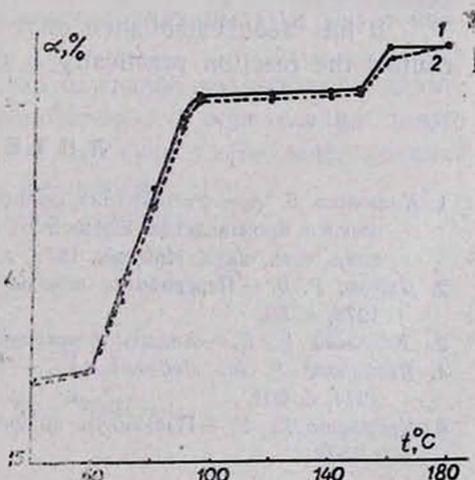


Рис. 5. Зависимость степени прохождения реакции (α) от температуры (t):
1 — при времени контакта фаз 45,
2 — 60 мин.

ԱՆՅՈՒՄԻՆԻՈՒՄԻ ՖՏՈՐԻՆԻ ԵՎ ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՀԻԴՐՕՔՍԻԴԻ
ՓՈՒԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ

Ջ. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ս. Ս. ԿԱՐԱԿԿԻՆԻԱՆ, Ս. Ա. ՍԱՀԱՐՈՒՆՅԱՆ և Ե. Մ. ԿԵՉՈՒՄՅԱՆ

Ալյումինիումի արտադրության պինդ թափոնների վերամշակման նպատակով հետազոտված է ալյումինիումի ֆտորիդի և նատրիումի հիդրօքսիդի փոխազդեցությունը: Հաստատված է, որ ռեակցիայի արագությունը կախված է պրոցեսի ամենադանդաղ ընթացող փուլից՝ նատրիումի հիդրօքսիդի լուծույթում ալյումինիումի ֆտորիդի լուծելիությունից և այն խառնիչի հետազոտվող տիրույթում գործնականում կախված չէ նրանից: Որոշված են ռեակցիայի գումարային կարգը և նրա արագության թվացող հաստատունը: Հաստատված է, որ 180° շերմաստիճանում և ֆազերի շփման 45 րոպե ժամանակի ընթացքում ռեակցիան գործնականում ավարտվում է:

A STUDY OF ALUMINIUM FLUORIDE AND SODIUM
HYDROXIDE INTERACTION

Z. A. GUEVORKIAN, S. S. KARAKHANIYAN, S. A. SAHAROUNIAN
and E. M. KHECHUMIAN

An interaction of aluminium fluoride with sodium hydroxide in connection with waste regeneration engineering in the production of aluminium has been studied.

It has been established that the reaction rate depends on the slowest stage of the process — the dissolving of aluminium fluoride in the solution of sodium hydroxide, and it doesn't practically depend on the rotation rate of the stirrer in the range under study.

The total time order and the reaction's rate constant have been determined.

It has been established that at 180° and in 45 min time of phase contact the reaction practically is completed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Клименко В. А. — Регенерация фтористых солей из твердых отходов электролитического производства алюминия. Автореферат диссертации на соиск. уч. ст. канд. техн. наук. Иркутск, 1973, с. 21.
2. Дубчак Р. В. — Переработка отходов алюминиевого производства за рубежом. М., 1978, с. 30.
3. Киселева Е. К. — Анализ фторсодержащих соединений. М., Химия, 1966.
4. Панченков Г. М., Лебедев В. П. — Химическая кинетика и катализ. М., Химия, 1974, с. 201.
5. Кудряшов И. В. — Практикум по физической химии. М., Высшая школа, 1986, с. 328.