

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ
С ГИДРОКСИДОМ НАТРИЯ

С. С. КАРАХАНЯН, З. А. ГЕВОРКЯН и С. А. САГАРУНЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 28 VII 1988

Исследовано взаимодействие оксида алюминия с гидроксидом натрия в связи с разработкой технологии регенерации твердых отходов алюминиевой промышленности. Установлено, что скорость реакции в исследуемой области скорости вращения мешалки практически не зависит от нее. Определены суммарный временной порядок, кажущаяся константа скорости и кажущаяся энергия активации реакции. Установлено, что при концентрации гидроксида натрия 31 г/л по $\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ.}}$, температуре 200° и времени контакта фаз 60 мин степень прохождения реакции не превышает 59%. Выведены уравнения зависимости степени прохождения реакции от температуры.

Рис. 5, табл. 1, библиографические ссылки 5.

В твердых отходах алюминиевой промышленности содержатся полезные компоненты—фтор, натрий и алюминий в виде криолита, фторида алюминия и глинозема, которые при выбросе теряются, загрязняя окружающую среду. Известны способы переработки этих отходов каустической содой, позволяющие извлекать из них полезные компоненты [1, 2]. Однако данные о механизме протекающих при переработке реакций в литературе отсутствуют.

Для разработки технологии регенерации фторсолей из твердых отходов алюминиевого производства требуется изучение кинетики разложения отдельных компонентов, входящих в состав отходов. В работе [3] исследовано взаимодействие одного из составляющего отходов—фторида алюминия с гидроксидом натрия.

Целью настоящей работы является изучение кинетики взаимодействия второго компонента отходов—оксида алюминия с гидроксидом натрия. В производстве первичного алюминия используется глинозем с содержанием $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ —25—30 и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ —70—75%. Так как во фторсодержащих отходах оксид алюминия находится в виде пыли и температура электролиза не превышает 950°, то его модификация не меняется.

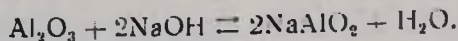
Экспериментальная часть

Изучение кинетики взаимодействия оксида алюминия с раствором гидроксида натрия проводилось в термостатированной трехбуквенной 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.», предварительно промытого горячей водой, содержание карбоната в котором не превышало 0,1%,

и оксид алюминия марки «ч.д.а.», который в основном состоит из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ —20, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ —80%), т. е. той полиморфной формы, которая находится в отходах. При изучении кинетики реакции изучается начальная стадия взаимодействия, при которой в реакцию вступает только $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, т. к. он более реакционноспособен по сравнению с $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Методика проведения опытов заключалась в следующем. В 250 мл раствора гидроксида натрия, концентрации 31 г/л по $\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ}}$, вводили навеску окиси алюминия в количестве, соответствующем стехиометрии реакции:



После смешивания компонентов, через определенное время в реактор спускали специально приготовленное из винипласта фильтрующее приспособление, соединенное с вакуум-насосом. Приспособление позволяло через определенные промежутки времени (~ 1 с) отбирать пробу отфильтрованного раствора, в котором благодаря отсутствию одного из реагирующих компонентов реакция практически была остановлена. В растворе определяли количество алюминия по методике [4] и рассчитывали степень прохождения реакции.

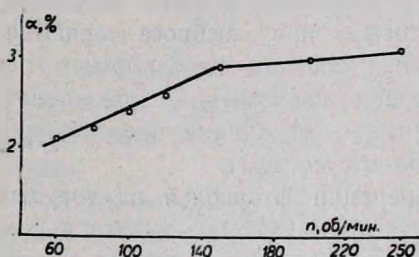


Рис. 1. Зависимость степени прохождения реакции (α) от скорости вращения мешалки.

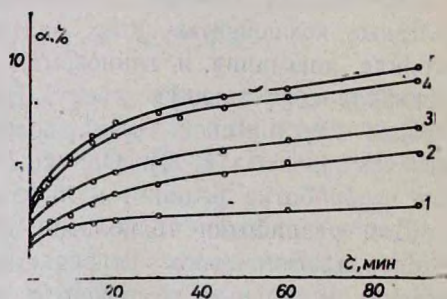


Рис. 2. Зависимость степени превращения реакции (α) от времени при различных температурах: 1 — при 40°, 2 — 60°, 3 — 70°, 4 — 80°, 5 — 90°.

Предварительные опыты проводили при различных скоростях вращения мешалки, температуре 40° и времени выдержки 60 мин. Результаты опытов приведены на рис. 1, из которого видно, что при скорости вращения мешалки $n = 0\text{—}150$ об/мин степень прохождения реакции α меняется незначительно (1,9—2,9%), что, очевидно, объясняется неполным перемешиванием твердой фазы. Дальнейшее увеличение скорости вращения мешалки 150—200 об/мин доводит степень прохождения реакции до 3% и в этой области практически не меняется.

В дальнейшем опыты проводили при постоянной скорости вращения мешалки 250 об/мин и различных температурах 40—90°. Результаты опытов приведены на рис. 2 и в таблице. На основании этих данных определили такую функцию, которая в кинетической области на графике зависимости концентрации от времени дает прямую ли-

нию [5]. Для данной реакции такой зависимостью является величина обратной концентрации ($1/c$) от времени (τ). Из рис. 3 следует, что порядок реакции $n = 2$. По тангесу угла наклона полученных прямых вычислили кажущуюся константу скорости реакции (K) при различных температурах.

Таблица

Данные взаимодействия окиси алюминия с гидроксидом натрия
в кинетической области

Температура, °C	Время, мин	Концентрация $\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ.}}$		$1/c$, л/моль	K , л/моль ⁻¹ · мин ⁻¹
		г/л	моль/л		
40	0,5	30,90	0,4983	2,008	0,0017
	0,75	30,89	0,4982	2,0072	
	1,0	30,88	0,4981	2,0076	
	1,5	30,87	0,4979	2,0084	
	2,0	30,86	0,4977	2,0092	
60	0,5	30,87	0,4979	2,0084	0,0027
	0,75	30,86	0,4977	2,0092	
	1,0	30,85	0,496	2,0096	
	1,5	30,83	0,4972	2,0112	
	2,0	30,81	0,4969	2,0125	
70	0,5	30,82	0,4971	2,0117	0,0032
	0,75	30,81	0,4969	2,0125	
	1,0	30,80	0,498	2,0129	
	1,5	30,78	0,4964	2,0145	
	2,0	30,76	0,4961	2,0157	
80	0,5	30,80	0,4968	2,0129	0,00375
	0,75	30,79	0,4966	2,0137	
	1,0	30,77	0,4963	2,0149	
	1,5	30,75	0,4959	2,0165	
	2,0	30,72	0,4954	2,0186	
90	0,5	30,79	0,4966	2,0137	0,0042
	0,75	30,77	0,4963	2,0149	
	1,0	30,76	0,4961	2,0157	
	1,5	30,73	0,4956	2,0178	
	2,0	30,70	0,4951	2,0198	

Построив графическую зависимость $\lg K$ от $1/T$ (рис. 4), определили кажущуюся энергию активации по формуле:

$$\lg \varphi = -E/2,3R$$

Расчетная величина кажущейся энергии активации равна 15928 Дж/моль.

Были проведены также опыты по определению зависимости степени прохождения реакции от температуры при постоянном времени контакта фаз 60 мин. Результаты опытов приведены на рис. 5, из которого видно, что при концентрации гидроксида натрия 31 г/л по $\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ.}}$ зависимость степени прохождения реакции от температуры в интервале 0—200° состоит из нескольких прямолинейных участков. Для каждого из них выведено уравнение. Интервалу температур 0—115° соответствует уравнение $\alpha = 0,115t - 1,75$; 115—170° — $\alpha = 0,375t - 31,5$; 170—180° — $\alpha = 2,65t - 418,8$.

В интервале температур 180—200° с практически не меняется и не превышает 58—59%.

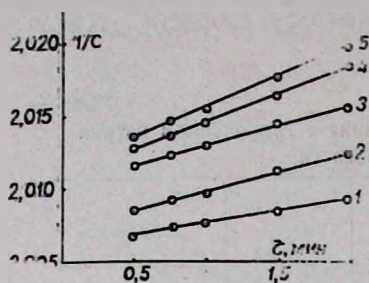


Рис. 3. Зависимость обратной концентрации ($1/c$) от времени: 1 — при 40°, 2 — 60°, 3 — 7°, 4 — 80°, 5 — 90°.

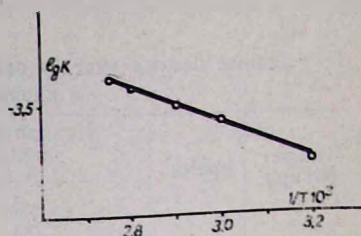


Рис. 4. Зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной термодинамической температуры.

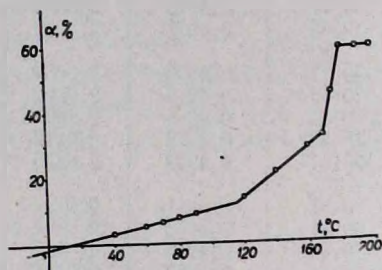


Рис. 5. Зависимость степени прохождения реакции (α) от температуры при времени контакта фаз 60 мин.

ԱԼՅՈՒՄԻՆԻ ՕՔՍԻԴԻ ԵՎ ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՀԻԴՐՕՔՍԻԴԻ ՓՈԽԱԶԴԻՅՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ս. Ս. ԿԱՐԱԽԱՆԻԱՆ, Զ. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ և Ս. Ա. ՍԱՀԱՐՈՒՆԻԱՆ

Ուսումնասիրված է ալյումինի օքսիդի և նատրիումի հիդրօքսիդի փոխազդեցությունը: Հաստատված է, որ խառնիչի հետադոսովող արագության մարզում ռեակցիայի արագությունը գործնականորեն կախված չէ նրանից: Արտածված են ռեակցիայի ընթացման աստիճանի և շերմաստիճանի կախվածության բանաձևեր: Հաստատված է, որ նատրիումի հիդրօքսիդի 31 գ/լ (ըստ Na_2O -ի) կոնցենտրացիայի, 200° շերմաստիճանում և փուլերի շփման 60 րոպե ժամանակամիջոցում ռեակցիայի ընթացման աստիճանը չի գերազանցում 59 %-ից:

STUDY OF INTERACTION BETWEEN ALUMINIUM OXIDE AND SODIUM HYDROXIDE

S. S. KARAKHANIAN, Z. A. GUEVORKIAN and S. A. SAHAROUNIAN

The title reaction has been studied. It has been established that the reaction rate does not depend on a stirrer rotation rate over the range studied.

An integral time order, an apparent rate constant and an apparent activation energy have been determined.

It has been found that at 31 g/l concentration of sodium hydroxide, based on Na_2O , at 200° V in 60 min of phase contact time the conversion degree does not exceed 59%.

The equations describing temperature dependences of conversion degree of the reaction have been put forward.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Клименко В. А. — Регенерация фтористых солей из твердых отходов электролитического производства алюминия. Автореферат дисс., на соиск. уч. ст. канд. техн. наук, Иркутск, 1973, 21 с.
2. Дубчак Р. В. — Переработка отходов алюминиевого производства за рубежом. М., 1978, с. 30.
3. Геворкян З. А., Карахиян С. С., Сагирунян С. А. — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 5, с. 284.
4. Файнберг С. Ю., Филиппова В. П. — Анализ руд цветных металлов. М., 1964, с. 647.
5. Панченков Г. М., Лебедев В. П. — Химическая кинетика и катализ, М., Химия, 1974, с. 201.

Армянский химический журнал, т. 43, № 6, стр. 371—377 (1990 г.)

УДК 543.544.6

ИОНООБМЕННАЯ ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ЗОЛОТА, СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА В РАСТВОРАХ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Д. С. ГАЙБАКЯН и Д. И. ХАМУИ

Ереванский государственный университет

Поступило 18 IX 1989

Исследовано полное состояние и комплексообразование Au(III) , Se(IV) , Se(VI) , Te(IV) и Te(VI) в растворах органических кислот—щавелевой, винной, лимонной и их солей методом ионообменной тонкослойной хроматографии на катионитовых слоях фиксипон-50 в Na- и H-формах. Выяснено, что состояние ионов Te(IV) и его комплексообразование зависят от природы и концентрации лиганда.

Установлен ряд относительной прочности этих комплексов для исследуемых кислот.

Табл. 6, библиограф. ссылок 4.

Одним из перспективных методов разделения и определения микросодержания органических и неорганических веществ из-за универсальности и простоты является метод хроматографии в тонком слое ионообменных сорбентов на пластинках или, как его чаще называют, ионообменная тонкослойная хроматография (ИОТСХ). Исследованию состояния ионов Au(III) , Se(IV) и Te(IV) и, особенно, комплексообразованию с органическими кислотами посвящено ограниченное число публикаций [1—4]. Работы с применением ионитовых тонких слоев для исследования комплексообразования названных элементов с органическими кислотами нам неизвестны.