25. *Manning R. G., Braun W., Kurylo M. J.* — J. Chem. Phys., 1976, v. 65, P. 2609.
26. *Atkinson R., Pitts J. N.* — J. Phys. Chem., 1977, v. 67, p. 38.
27. *Nicovich J. M., Ravishankara A. R.* — 19th Symposium (International) on Combustion. Pittsburgh; Combustion Institute, 1982, p. 23.
28. *Perry P. A.* — J. Chem. Phys., 1984, v. 80, p. 153.
29. *Park J. Y., Sawyer P. F., Heaven M. C., Gutman D.* — J. Phys. Chem., 1984, v. 88, p. 2821.

Армянский химический журнал, т. 44, № 2, стр. 79—83 (1991 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.161:546.33—36

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КРИОЛИТА С ГИДРОКСИДОМ НАТРИЯ

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

Институт общей и неорганической химии АН Армении, Ереван

Поступило 27 XI 1989

Исследована скорость разложения криолита раствором гидроксида натрия. 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 160° и времени контакта фаз 45 *мин* реакция практически завершается.

Рис. 5, табл. 1, библ. ссылок 5.

Производство алюминия дает большое количество отходов в виде шлама, образующегося после содовой абсорбции фтористых газов, отработанных катодных блоков, пыли электрофильтров, хвостов флотации и угольной пены, которые при выбросе загрязняют окружающую среду; при этом теряются такие полезные компоненты, как фтор, натрий и алюминий в довольно больших количествах. Анализ твердых отходов Канакерского алюминиевого завода показал следующий средний химический состав, масс.%: Na_3AlF_6—30,4; AlF_3—6,0; Al_2O_3—30,0; сажа и смола—28,98; SiO_2—1,31; F_2O_3—1,5; SO_4^{2-}—2,5. Известны способы переработки этих отходов каустической содой, позволяющие извлекать из них полезные компоненты [1, 2]. Однако механизм взаимодействия отдельных полезных компонентов (Na_3AlF_6, AlF_3, Al_2O_3) не выявлен. Для выявления механизма выщелачивания AlF_3 и Al_2O_3 в работах [3, 4] исследованы закономерности их взаимодействия с гидроксидом натрия.

Целью настоящей работы является изучение кинетики взаимодействия третьего компонента—криолита с гидроксидом натрия.

Экспериментальная часть

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

Исходным веществом являлся раствор гидроксида натрия, приготовленный из препарата марки «х.ч.» и криолит марки «ч» β-модификации, со следующим гранулометрическим составом:

Таблица

Размер частиц, *мк*	30—20	20—15	15—10	10—5	<5
Кол-во частиц, %	10,25	20,66	19,75	15,12	34,22

В 250 *мл* раствора гидроксида натрия концентрации 31 *г/л* по $Na_2O_{общ.}$ вводили навеску криолита в количестве, соответствующем стехиометрии реакции:

$$Na_3AlF_6 + 4NaOH = 6NaF + NaAlO_2 + 2H_2O.$$

После смешивания компонентов через определенное время в колбу опускали специально приготовленное из винипласта фильтрующее приспособление, соединенное с вакуум-насосом. Оно позволяло в течение одной секунды отбирать пробу отфильтрованного раствора, в которой из-за отсутствия одного из реагирующих компонентов (криолита) реакция практически останавливалась. В растворе определеляли количество фтор-иона по методике [5] и рассчитывали степень прохождения реакции.

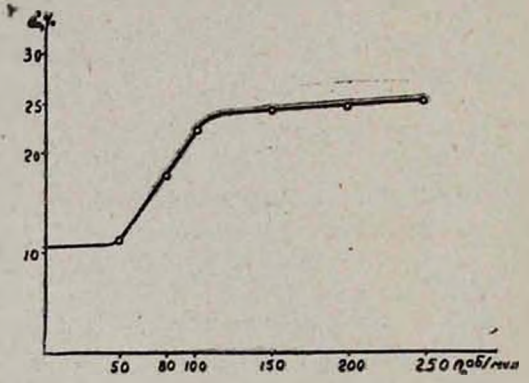

Рис. 1. Зависимость степени прохождения реакции от скорости вращения мешалки

Предварительные опыты проводили при различных скоростях вращения мешалки, температуре 40° и времени выдержки 60 *мин* (рис. 1). Как видно из рисунка, при скорости вращения мешалки n = 0—50 *об/мин* степень прохождения реакции (α) меняется незначительно (10,5—11,5%), что, очевидно, объясняется неполным перемешиванием твердой фазы. Дальнейшее увеличение скорости вращения мешалки (60—100 *об/мин*) повышает степень превращения и при скоростях вращения мешалки 150—250 *об/мин* степень прохождения реакции практически не меняется. Это говорит о том, что в указанном интервале (150—250 *об/мин*) скорости вращения мешалки и температуре 40° скорость реакции не зависит от скорости вращения мешалки.

В дальнейшем опыты проводили при постоянной скорости вращения мешалки 250 *об/мин* и различных температурах 40—90° (рис. 2).

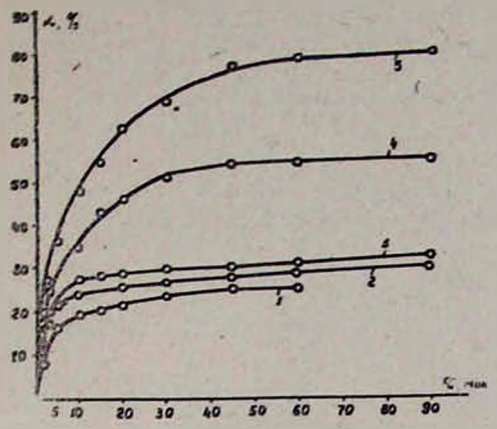

Рис. 2. Зависимость степени превращения реакции от времени при различных температурах, °С: 1 — 40, 2 — 60, 3 — 70, 4 — 80, 5 — 90.

Как видно из рис. 3, наблюдается прямолинейная зависимость обратной концентрации (1/с) от времени (τ), что соответствует реакции второго порядка ($n = 2$).

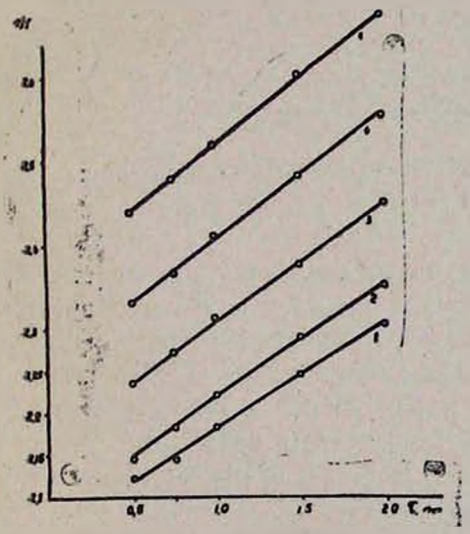

Рис. 3. Зависимость обратной концентрации от времени, °С при: 1 — 40, 2 — 60, 3 — 70, 4 — 80, 5 — 90.

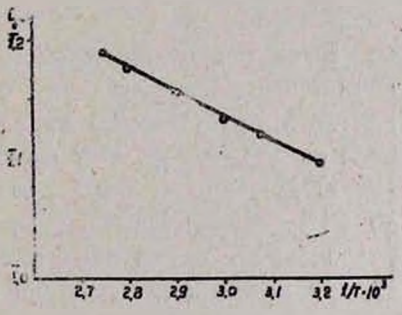

Рис. 4. Зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной термодинамической температуры.

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

$$\operatorname{tg}\varphi = -E/(2{,}3R).$$

Таблица 2

Значения кажущейся константы скорости реакции (K) при различных температурах с соответствующими коэффициентами корреляции (r)

Температура, °С	40	60	70	80	90
K, $л \cdot моль^{-1}$ $мин^{-1}$	0,125	0,135	0,143	0,150	0,155
r	1,0	0,95	1,0	1,0	0,96

Расчетная величина кажущейся энергии активации равна 4120 *Дж/моль*.

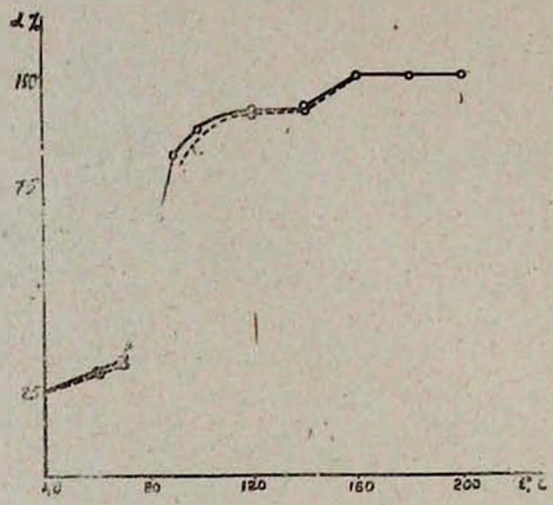

Рис. 5. Зависимость степени прохождения реакции от температуры: 1 — при времени контакта фаз 60 *мин*, 2 — 45 *мин*.

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—70° степень превращения меняется незначительно (25—31%), при температуре же 70—90° прямолинейно растет от 31 до 82%. Дальнейшее повышение температуры приводит к резкому увеличению степени превращения и при 160° и времени контакта фаз 45 *мин* реакция практически завершается.

ԿՐԻՈԼԻՏԻ ԵՎ ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՀԻԴՐՕՔՍԻԴԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ

Ս. Ս. ԿԱՐԱՆԱՆՑԱՆ, Զ. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ և Ս. Ա. ՍԱՀԱԿՈՒՆՑԱՆ

Հետազոտված է կրիոլիտի և նատրիումի հիդրօքսիդի փոխազդեցությունը։ Հաստատված է, որ ռեակցիայի արագությունը խառնիչի պտտման հե-

տարածվող տիրույթում գործնականում կախված չէ նրանից։ Որոշված է ռեակցիայի գումարային կարգը, նրա արագության քվացող հաստատունը և քվացող ակտիվացման էներգիան։ Հաստատված է, որ 160° ջերմաստիճանում և ֆազերի շփման 45 րոպե ժամանակամիջոցում ռեակցիան գործնականորեն ավարտվում է։

A STUDY OF THE REACTION OF CRYOLITE WITH SODIUM HYDROXIDE

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

The rate of decomposition of cryolite by sodium hydroxide solution has been studied.

It has been established that the reaction rate essentually does not depend on a stirrer rotation rate over the examined region of rotation rate.

The total time order, the apparent rate constant and the apparent reaction activation energy have been determined.

It has been established that at 160° and in 45 *min* time of phase contact the reaction practically is completed.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Клименко В. А.* — Регенерация фтористых солей из твердых отходов электролитического производства алюминия. Автореферат дисс. 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. *Геворкян З. А., Караханян С. С., Сагарунян С. А.*—Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 5, с. 284.
4. *Караханян С. С., Геворкян З. А., Сагарунян С. А.* — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 6, с. 367.
5. *Киселева Е. К.* — Анализ фторсодержащих соединений. М., Химия, 1966.