

Термодинамическое моделирование ионных равновесий при участии гиббсита в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$

УДК 549.521.41:669.712.1

В. Н. Бричкин, заведующий кафедрой металлургии¹, докт. техн. наук, эл. почта: Brichkin_VN@pers.spmi.ru
А. Т. Фёдоров, аспирант кафедры металлургии¹, эл. почта: s185005@stud.spmi.ru

¹Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия.

Для технологически значимой области систем $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ большинство исследователей отмечают наличие двух форм комплексных анионов алюминия, существующих в виде гидратированных мономеров и димеров метаалюминат-иона. На основе анализа фазовых равновесий в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ установлено, что степень нелинейности изотерм растворимости является показателем усложнения состава алюминатных растворов при участии димеров тетрагидроксокомплексов метаалюминат-ионов и делает возможным расчет ионного состава для изотермической модели с двумя ионными формами алюминия. Показано, что при участии димеров область существования соответствующих равновесий определяется построением изотерм растворимости в виде функции $[\text{Al}_2\text{O}_3] = f([\text{Na}_2\text{O}] - [\text{Al}_2\text{O}_3])$, что позволяет сузить диапазон модельного представления о совместном существовании мономеров, димеров и дегидратированных метаалюминат-ионов в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$. На основании результатов расчетов показано существенное расширение области фазовых равновесий при участии димеров тетрагидроксокомплексов метаалюминат-ионов с ростом температуры, а также смещение максимума равновесия при участии димеров в область растворов с пониженной концентрацией щелочного компонента. Таким образом, изотермы равновесия в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при температурах 30, 60 и 95 °C включают фазовые равновесия с участием одной, двух или трех ионных форм алюминия, доля и область существования которых определяется концентрацией щелочного компонента и температурой.

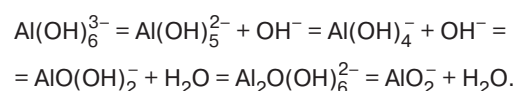
Ключевые слова: производство глинозема, алюминатный раствор, фазовые равновесия, изотермическое моделирование, ионный состав.

DOI: 10.17580/tsm.2022.03.08

Введение

Структура и ионный состав алюминатных растворов представляют собой ключевые вопросы в теории производства глинозема щелочными методами, от понимания которых зависит адекватная научная оценка процессов, протекающих на разных стадиях переработки алюминийсодержащего сырья, и возможность обеспечить современные цифровые двойники заводов универсальными термодинамическими и кинетическими моделями [1–17]. Уже в 1959 г. отмечается пятидесятилетняя история попытки создания теории алюминатных растворов и способа объяснить их поведение в разных условиях [18]. Анализируя константы фазовых равновесий в алюминатных растворах, исследователи пришли к выводу об их ионной природе и возможной полимеризации мономеров $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ с увеличением концентрации щелочного раствора. В то же время развитие коллоидной и полиионной (комплексно-полимерной) теории смогло дать объяснение ряда свойств алюминатных растворов, не характерных для истинных ионных растворов, и развить представление о наличии в них комплексных анионов [3–5, 18]. В конечном счете ионная природа алюминатных растворов была доказана и является общепризнанной, а результаты выполненных исследований показывают, что алюминатные растворы характеризуются довольно

сложным ионным составом, который зависит от таких параметров состояния системы, как температура, концентрация, ионная сила, наличие комплексообразующих примесей и др. [5, 18–24]. Современными физико-химическими методами анализа (ядерного магнитного резонанса (ЯМР), спектроскопии комбинационного рассеяния света (СКР), инфракрасной спектроскопии (ИКС)) убедительно доказано образование гидратированных мономеров $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ и димеров $[\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6]^{2-}$ метаалюминат-иона, а также определена область их существования, что заметно уточняет представления о природе алюминатных растворов [5, 23–26]. В последних исследованиях было показано, что при увеличении концентраций щелочи и алюминия в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ происходит последовательная дегидратация гидроксокомплексов алюминия с образованием метаалюминат-иона (AlO_2^-) по схеме [27]:

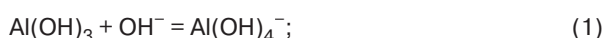


В целом подобная схема характерна и для системы $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$, а также сохраняет свои основные закономерности в присутствии примеси кремния [5]. В то же время для технологически значимой области систем $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ большинство

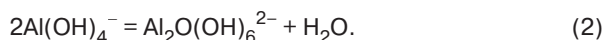
исследователей отмечают наличие двух форм комплексных анионов алюминия, существующих в виде гидратированных мономеров и димеров метаалюминат-иона, концентрации которых не определены до настоящего времени, что представляет известную проблему при создании и практическом использовании физико-химических моделей равновесных растворов [28–35].

Методология и методика исследований

Сложившиеся к настоящему времени представления об ионном составе алюминатных растворов и его изменении в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ позволяют говорить о существовании следующих равновесий при участии трехводного гидроксида алюминия в твердой фазе с образованием мономеров гидроксо-комплекса метаалюминат-иона:



и димеров тетрагидроксокомплекса алюминия, согласно стехиометрии:



Это позволяет записать термодинамическую и концентрационную константу равновесия (1) в следующем виде:

$$K_1 = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-] \gamma_{\text{Al}(\text{OH})_4^-}}{[\text{OH}^-] \gamma_{\text{OH}^-}} = Q_1 \cdot \Pi_{\gamma,1}, \quad (3)$$

где K_1 и Q_1 — соответственно термодинамическая и концентрационная константы равновесия; $\gamma_{\text{Al}(\text{OH})_4^-}$ и γ_{OH^-} — коэффициенты активности соответствующих анионов; $\Pi_{\gamma,1}$ — отношение коэффициентов активности, согласно закону действующих масс для уравнения (1).

При условии единственного равновесия (1), возможность которого отмечается для области концентраций Al_2O_3 ниже 90 г/л в растворах с $\alpha_K = 1,50 \div 1,55$ [5], баланс зарядов имеет следующий вид:

$$[\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Al}(\text{OH})_4^-], \quad (4)$$

что позволяет представить концентрационную константу равновесия в виде:

$$Q_1 = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]}{[\text{Na}^+] - [\text{Al}(\text{OH})_4^-]}. \quad (5)$$

Из уравнения (5) с учетом соотношений молярных концентраций

$$[\text{Na}^+] = [\text{NaOH}] = 2[\text{Na}_2\text{O}] \text{ и } [\text{Al}(\text{OH})_4^-] = 2[\text{Al}_2\text{O}_3] \quad (6)$$

получаем следующее выражение для зависимости равновесной концентрации $[\text{Al}_2\text{O}_3]$ от концентрации $[\text{Na}_2\text{O}]$ в соответствии с существующей практикой представления концентраций компонентов алюминатного раствора:

$$[\text{Al}_2\text{O}_3] = \frac{Q_1}{(1 + Q_1)} \cdot [\text{Na}_2\text{O}]. \quad (7)$$

Таким образом, при постоянстве константы Q_1 концентрация Al_2O_3 является линейной функцией концентрации Na_2O , что справедливо для растворов с низкой ионной силой и концентрацией компонентов менее 0,1 моль/л, т. е. для $\gamma_{\text{Al}(\text{OH})_4^-} = 1$ и $\gamma_{\text{OH}^-} = 1$. Можно предполагать, что если наблюдается линейная зависимость $[\text{Al}_2\text{O}_3]$ от $[\text{Na}_2\text{O}]$, то это говорит не только о постоянстве Q_1 , но и постоянстве отношения активностей в уравнении (3) при изменении ионной силы раствора и справедливости описания равновесия, согласно стехиометрии уравнения (1). Это положение связано с однотипностью уравнения Дебая – Хюккеля для расчета коэффициентов активности однозарядных ионов, по крайней мере, в ограниченной области концентраций растворов и величины их ионной силы [36]. Это позволяет в пределах наблюдаемой прямолинейности изотерм растворимости вычислить как концентрационную, так и термодинамическую константу равновесия, а также экстраполировать эту зависимость на ближайшую область, в которой уже наблюдается отклонение от линейной закономерности. Такая возможность связана с предположением о нарушении прямолинейного характера изотермы растворимости не из-за нарушения зависимости (7), а вследствие образования димеров по уравнению (2). Устанавливающееся при этом равновесие димеров и мономеров определяется следующей термодинамической константой равновесия:

$$K_2 = \frac{[\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]^2} \cdot \frac{\gamma_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \gamma_{\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}}}{\gamma_{\text{Al}(\text{OH})_4^-}^2} = Q_2' \cdot \Pi_{\gamma,2}, \quad (8)$$

где K_2 и Q_2' — соответственно термодинамическая и концентрационная константы равновесия (2); $\gamma_{\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}}$ — коэффициент активности димеров; $\Pi_{\gamma,2}$ — отношение коэффициентов активности, согласно закону действующих масс для уравнения (2).

При этом соотношение концентрации мономеров и димеров для конкретного равновесного состава в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ и ее ближайшем аналоге $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ определяется следующей постоянной для данного состава величиной, которая может быть принята за новую концентрационную константу:

$$Q_2 = \frac{[\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}]}{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]^2}. \quad (9)$$

Так как в приведенном уравнении концентрационная константа Q_2 содержит две неизвестные (собственно константу и концентрацию димеров), то для их определения это равенство должно быть дополнено уравнением баланса массы алюминия:

$$[\text{Al}^{3+}] = [\text{Al}(\text{OH})_4^-] + 2[\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}], \quad (10)$$

где $[\text{Al}^{3+}]$ — общая концентрация алюминия в растворе, моль/л.

В то же время при участии двух ионных форм алюминия изменяется концентрация гидроксильных ионов в равенстве (3), и уравнение баланса зарядов (4) должно быть заменено на то, которое учитывает участие всех форм анионов:

$$[\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Al}(\text{OH})_4^-] + 2[\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}], \quad (11)$$

где $[\text{Na}^+]$ — общая концентрация ионов натрия в растворе, моль/л.

Тогда с учетом сохраняющегося постоянства константы равновесия Q_1 независимые уравнения (3), (9), (10), (11) содержат четыре неизвестные: $[\text{OH}^-]$, $[\text{Al}(\text{OH})_4^-]$, $[\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}]$ и Q_2 , которые могут быть определены в ходе совместного решения уравнений. При решении системы методом подстановки, и выражая неизвестные концентрации димеров и мономеров через известные значения Q_1 , $[\text{Na}^+]$ и $[\text{Al}^{3+}]$, получаем уравнение для Q_2 , включающее только известные величины:

$$Q_2 = 0,5 \frac{[\text{Al}^{3+}] - Q_1 \cdot ([\text{Na}^+] - [\text{Al}^{3+}])}{Q_1^2 \cdot ([\text{Na}^+] - [\text{Al}^{3+}])^2}. \quad (12)$$

При переходе к общей равновесной концентрации натрия и алюминия в пересчете на оксиды получаем расчетное уравнение для определения Q_2 :

$$Q_2 = \frac{[\text{Al}_2\text{O}_3] - Q_1 \cdot ([\text{Na}_2\text{O}] - [\text{Al}_2\text{O}_3])}{4 \cdot Q_1^2 \cdot ([\text{Na}_2\text{O}] - [\text{Al}_2\text{O}_3])^2}. \quad (13)$$

С учетом постоянства Q_1 приведенное выражение представляет собой первое приближение для определения ионного состава в пограничной области растворов, содержащих мономеры метаалюминат-иона и димеры тетрагидроксокомплекса алюминия. Более общим решением или вторым приближением является определение ионного состава с учетом изменения величины Q_1 в зависимости от концентрации алюминатного раствора. Тогда уравнение (13) содержит две переменные величины, и для их корректного определения необходимо еще одно независимое уравнение. Преобразование уравнения (13) позволяет получить следующее выражение для концентрации Al_2O_3 в алюминатных растворах с двумя ионными формами алюминия:

$$[\text{Al}_2\text{O}_3] = Q_1 \cdot ([\text{Na}_2\text{O}] - [\text{Al}_2\text{O}_3]) + 4Q_2 \cdot Q_1^2 \cdot ([\text{Na}_2\text{O}] - [\text{Al}_2\text{O}_3])^2. \quad (14)$$

Из уравнения (14) следует, что $[\text{Al}_2\text{O}_3]$ является функцией новой переменной $([\text{Na}_2\text{O}] - [\text{Al}_2\text{O}_3])$, позволяющей получить независимое выражение в виде производной функции $[\text{Al}_2\text{O}_3]$ по этой переменной величине:

$$\frac{d[\text{Al}_2\text{O}_3]}{d([\text{Na}_2\text{O}] - [\text{Al}_2\text{O}_3])} = Q_1 + 8Q_2 \cdot Q_1^2 \cdot ([\text{Na}_2\text{O}] - [\text{Al}_2\text{O}_3]). \quad (15)$$

Отыскание значения производной функции для заданных условий равновесия не вызывает существенных

трудностей — путем построения равновесной концентрации Al_2O_3 с использованием в качестве аргумента принятой переменной, математического описания полученной зависимости с последующим отысканием производной функции и вычислением ее значения для заданных условий по концентрации Al_2O_3 и Na_2O . Затем выполняют совместное решение уравнений (14) и (15). С учетом того, что производная функция является тангенсом угла наклона зависимости в координатах $[\text{Al}_2\text{O}_3] = f([\text{Na}_2\text{O}] - [\text{Al}_2\text{O}_3])$, для приближенных расчетов можно воспользоваться и графическим методом ее определения.

Расчет ионного состава

С учетом известных равновесных составов при температурах 30, 60 и 95 °С в наиболее изученной системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ [2], которые традиционно представляют в весовых процентах, первоначально был выполнен расчет и проведено построение изотерм растворимости для молярных концентраций Na_2O и Al_2O_3 , что позволило установить область линейной зависимости $[\text{Al}_2\text{O}_3]$ от $[\text{Na}_2\text{O}]$ (рис. 1). Полученные результаты в полной мере подтверждают ранее сделанные выводы о линейном характере этой связи в области исключительного существования тетрагидроксокомплекса метаалюминат-иона и позволяют дать ориентировочную оценку для концентрационной области их существования в зависимости от температуры.

Построение изотерм растворимости в виде функции $[\text{Al}_2\text{O}_3] = f([\text{Na}_2\text{O}] - [\text{Al}_2\text{O}_3])$ для всего доступного интервала равновесных составов позволяет сузить диапазон высказанного модельного представления о совместном существовании мономеров и димеров до области, ограниченной касательными к левым ветвям изотерм с углом наклона 90° (рис. 2). При больших величинах углов соответствующие производные функции имеют отрицательные значения, что приводит к отрицательным значениям констант, лишает их и модель физического смысла. Результаты расчета ионного состава равновесных растворов приведены на рис. 3, что позволяет установить концентрационную

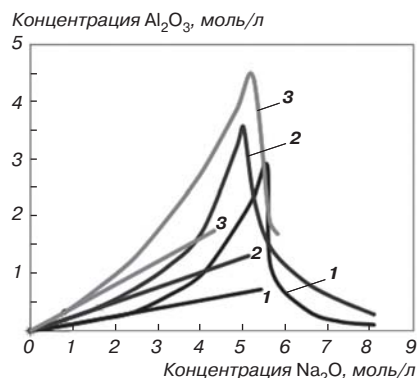
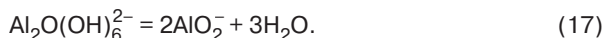
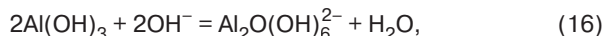


Рис. 1. Изотермы растворимости гидроксида алюминия при 30 (1), 60 (2) и 95 °С (3) [4]

область, в которой равновесные составы могут быть описаны с помощью модели, включающей два типа ионов — $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ и $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$. При этом легко определяется область, отвечающая как исключительному существованию мономеров гидроксокомплексов метаалюминат-ионов, так и равновесию с совместным участием мономеров и димеров. Дальнейшее увеличение концентрации щелочного раствора позволяет говорить о следующей стадии дегидратации гидроксокомплексов алюминия с образованием метаалюминат-ионов и установлением равновесия при участии двух ионных форм — $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$ и AlO_2^- [27]:



С учетом ряда допущений ионным равновесиям (16) и (17) соответствуют следующие концентрационные константы:

$$Q'_3 = ([\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]) / ([\text{OH}^-])^2$$

$$\text{и } Q_3 = ([\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}] / ([\text{OH}^-])^2), \quad (18)$$

$$Q'_4 = ([\text{AlO}_2^-])^2 \cdot ([\text{H}_2\text{O}])^3 / ([\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}])$$

$$\text{и } Q_4 = ([\text{AlO}_2^-])^2 / ([\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}]). \quad (19)$$

Дополняя равенства (18) и (19) уравнениями баланса алюминия и электронейтральности растворов для равновесий (16) и (17), получаем следующее расчетное выражение:

$$[\text{Al}_2\text{O}_3] = (Q_3 \cdot Q_4)^{0,5} ([\text{Na}_2\text{O}] - [\text{Al}_2\text{O}_3]) + 4Q_3 ([\text{Na}_2\text{O}] - [\text{Al}_2\text{O}_3])^2. \quad (20)$$

После вычисления производной функции, согласно ранее изложенной методике, получаем второе расчетное уравнение (21), совместное решение которого с уравнением (20) позволяет определить соответствующие концентрационные константы и концентрации двух ионных форм алюминия:

$$d([\text{Al}_2\text{O}_3]) / d([\text{Na}_2\text{O}] - [\text{Al}_2\text{O}_3]) = (Q_3 \cdot Q_4)^{0,5} + 8Q_3 ([\text{Na}_2\text{O}] - [\text{Al}_2\text{O}_3]). \quad (21)$$

Результаты расчета ионного состава алюминатных растворов при участии димеров и дегидратированных метаалюминат-ионов приведены на **рис. 4**, что позволяет выделить область совместного существования трех типов алюминатных ионов с максимальной долей димеров для диапазона концентраций Na_2O 1,5–2,3 моль/л в зависимости от температуры.

Так как предложенная методика предусмотрена для модели алюминатных растворов с двумя ионными равновесиями, то с учетом этого ограничения она дает заметные искажения при расчете равновесия с участием трех типов алюминатных ионов. Преодоление этого ограничения возможно путем интерполяции зависимостей из области с двумя типами ионных равновесий на смежную область с тремя ионными равновесиями,

что позволяет дать приближенную оценку соответствующего ионного состава (**таблица**).

Полученные результаты, в том числе, позволяют предположить возможность равновесия алюминатных растворов при участии полностью дегидратированных метаалюминат-ионов (22) для области высоких

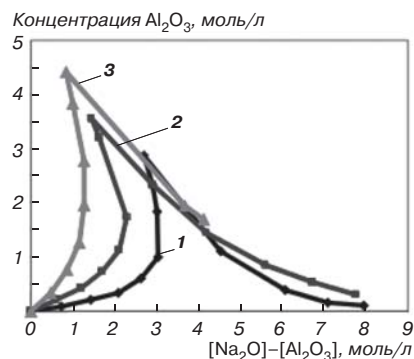


Рис. 2. Зависимость концентрации $[\text{Al}_2\text{O}_3]$ от разности концентраций $[\text{Na}_2\text{O}]$ и $[\text{Al}_2\text{O}_3]$ при 30 (1), 60 (2) и 95 °C (3)

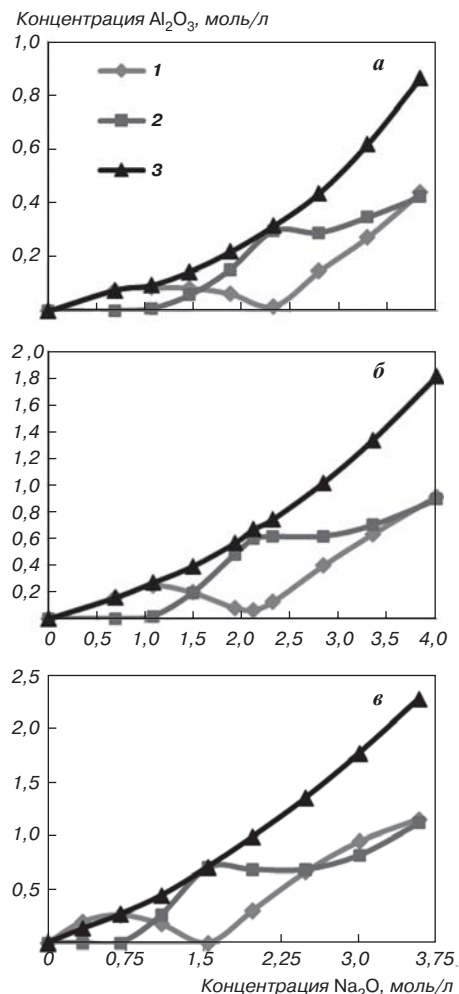


Рис. 3. Зависимость равновесной концентрации ионов алюминия в пересчете на Al_2O_3 от концентрации Na_2O при температурах фазового равновесия 30 °C (а), 60 °C (б) и 95 °C (в): 1 — $\text{Al}(\text{OH})_4^-$; 2 — $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$; 3 — общая концентрация Al_2O_3

Равновесная концентрация ионов в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при участии трех ионных форм алюминия								
Температура, °C	[Na ₂ O], моль/л	[Al ₂ O ₃], моль/л	Равновесные концентрации ионных форм алюминия в пересчете на концентрацию Al ₂ O ₃					
			[Al(OH) ₄ ⁻]		[Al ₂ O(OH) ₆ ²⁻]		[AlO ₂ ⁻]	
			моль/л	%	моль/л	%	моль/л	%
30	1,87	0,21	0,06	29,5	0,15	70,5	0	0
	2,10	0,25	0,04	17,1	0,20	79,0	0,01	3,9
	2,32	0,31	0,02	5,6	0,25	80,3	0,04	14,1
	2,55	0,37	0,01	3,6	0,31	82,0	0,05	14,4
	2,79	0,43	0	0	0,37	85,5	0,06	14,5
60	1,48	0,39	0,20	50,8	0,19	49,2	0	0
	1,92	0,56	0,08	14,8	0,38	67,0	0,10	18,2
	2,11	0,67	0,07	10,4	0,47	69,4	0,14	20,3
	2,31	0,74	0,03	3,6	0,54	72,2	0,18	24,2
	2,84	1,02	0	0	0,71	69,8	0,31	30,2
95	1,09	0,44	0,18	40,7	0,26	59,3	0	0
	1,31	0,57	0,13	22,9	0,42	72,8	0,02	4,2
	1,54	0,70	0,08	11,7	0,59	83,7	0,03	4,7
	1,75	0,84	0,04	5,0	0,70	83,0	0,10	12,1
	1,97	0,99	0	0	0,83	84,1	0,16	15,9

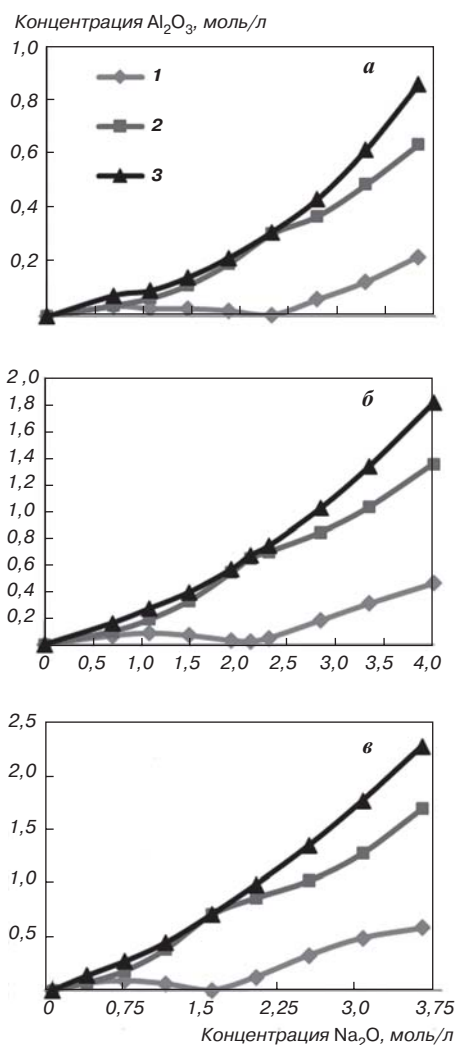
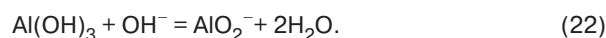


Рис. 4. Зависимость равновесной концентрации ионов алюминия в пересчете на Al₂O₃ от концентрации Na₂O при температурах фазового равновесия 30 °C (а), 60 °C (б) и 95 °C (в): 1 — AlO₂⁻; 2 — Al₂O(OH)₆²⁻; 3 — общая концентрация Al₂O₃

концентраций и температур, но которые выходят за пределы данного исследования:



Тогда по аналогии с равновесием тетрагидроксокомплексов метаалюминат-ионов концентрационную константу для уравнения (22) можно записать в виде:

$$Q'_5 = \frac{([\text{AlO}_2^-]) \cdot ([\text{H}_2\text{O}])^2}{([\text{OH}^-])}$$

и $Q_5 = \frac{([\text{AlO}_2^-])}{([\text{OH}^-])}. \quad (23)$

С учетом баланса зарядов получаем выражение для равновесной концентрации оксида алюминия, аналогичное уравнению (7):

$$[\text{Al}_2\text{O}_3] = \frac{Q_5}{(1 + Q_5)} \cdot [\text{Na}_2\text{O}]. \quad (24)$$

Таким образом, изотермы равновесия в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при температурах 30, 60 и 95 °C, независимо от ее величины, включают фазовые равновесия с участием одной, двух или трех ионных форм алюминия, область существования которых определяется концентрацией щелочного компонента и температурой. Эти результаты позволяют рассчитывать на их использование при разработке уточненной термодинамической модели технологических растворов глиноземного производства с минимальной зависимостью результатов расчета от соотношения компонентов и ионной силы, которые в настоящее время компенсируются применением эмпирических коэффициентов, требующих определения и настройки модели в целом при изменении состава растворов. Особое значение предложенный метод определения ионного состава имеет в условиях отечественного глиноземного комплекса при создании термодинамической модели растворов на основе системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$, рассчитанной на

использование в цифровых двойниках предприятий, перерабатывающих нефелиновое сырье. Нет сомнений, что уточнение ионного состава растворов повлияет на конкретизацию механизма и кинетики взаимодействий при участии алюминатных растворов.

Выводы

1. Установлено, что степень нелинейности изотерм в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ является показателем усложнения ионного состава алюминатных растворов при участии димеров тетрагидроксокомплексов метаалюминат-ионов, что делает возможным расчет ионного состава для изотермической модели при участии двух ионных форм алюминия.

2. Показано, что при участии димеров область существования соответствующих равновесий определяется построением изотерм растворимости в виде функции

$[\text{Al}_2\text{O}_3] = f([\text{Na}_2\text{O}] - [\text{Al}_2\text{O}_3])$, и это позволяет сузить диапазон высказанного модельного представления о совместном существовании мономеров, димеров и дегидратированных метаалюминат-ионов в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$.

3. Показано существенное расширение области фазовых равновесий при участии димеров тетрагидроксокомплексов метаалюминат-ионов с ростом температуры, а также смещение максимума равновесия при участии димеров в область растворов с пониженной концентрацией щелочного компонента.

Работа проведена при финансовой поддержке Российского научного фонда по Соглашению № 18-19-00577-Пот 28.04.2021 о предоставлении гранта на проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Кузнецов С. И., Деревянкин В. А. Физическая химия процесса производства глинозема по способу Байера. — М.: Металлургиздат, 1964. — 353 с.
- Аграновский А. А., Берх В. И., Кавина В. А. и др. Справочник металлурга по цветным металлам. Производство глинозема. — М.: Металлургия, 1970. — 320 с.
- Лайнер А. И., Еремин Н. И., Лайнер Ю. А., Певзнер И. З. Производство глинозема. — М.: Металлургия, 1978. — 344 с.
- Абрамов В. Я., Николаев И. В., Стельмакова Г. Д. Физико-химические основы переработки алюминиевого сырья. — М.: Металлургия, 1985. — 288 с.
- Сизяков В. М., Корнеев В. И., Андреев В. В. Повышение качества глинозема и попутной продукции при комплексной переработке нефелинов. — М.: Металлургия, 1986. — 118 с.
- LeRoy D., Esther L. Alumina chemicals: science and technology handbook. — New York: Wiley, 1990. — 671 p.
- Alumina 3 Bayer Species Model. — URL: http://help.syscad.net/index.php/Alumina_3_Bayer_Species_Model#Density_Calculations (accessed: May 30, 2019).
- Golubev V. O., Balde M.-B., Chistyakov D. G. Development and utilization of detailed process and technology models at RUSAL alumina refineries // The 35th International ICSOBA Conference: proceedings. — Hamburg, 2017. P. 281–288.
- Golubev V. O., Chistyakov D. G., Brichkin V. N., Litvinova T. E. Systems and aids mathematical modeling of the alumina refinery methods: problems and solutions // Non-ferrous Metals. 2019. No. 1. P. 40–47. DOI: 10.17580/nfm.2019.01.07.
- Сизяков В. М., Литвинова Т. Е., Бричкин В. Н., Федоров А. Т. Современное физико-химическое описание равновесий в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ и ее аналогах // Записки Горного института. 2019. Т. 237. С. 298–306.
- Beloglazov I. I., Petrov P. A., Bazhin V. Yu. The concept of digital twins for tech operator training simulator design for mining and processing industry // Eurasian Mining. 2020. No. 2. P. 50–54. DOI: 10.17580/em.2020.02.12.
- Голубев В. О., Литвинова Т. Е. Динамическое моделирование промышленного цикла кристаллизации гиббсита // Записки Горного института. 2021. Т. 247. С. 88–101.
- Лайнер Ю. А., Киселев А. Н., Добра Дж., Алистарх В. В. Научные и технологические основы комплексной переработки алюминийсодержащих отходов // Цветные металлы — 2011. Сб. докл. III Междунар. конгресса. — Красноярск: ООО «Версо», 2011. С. 116–122.
- Сизяков В. М. Химико-технологические закономерности процессов спекания щелочных алюмосиликатов и гидро-химической переработки спеков // Записки Горного института. 2016. Т. 217. С. 102–112.
- Алексеев А. И. Комплексная переработка апатит-нефелиновых руд на основе создания замкнутых технологических схем // Записки Горного института. 2015. Т. 215. С. 75–83.
- Трушко В. Л., Утков В. А., Бажин В. Ю. Актуальность и возможности полной переработки красных шламов глиноземного производства // Записки Горного института. 2017. Т. 227. С. 547–553.
- Дубовиков О. А., Яскеляйнен Э. Э. Переработка низкокачественного бокситового сырья способом термохимия-Байера // Записки Горного института. 2016. Т. 221. С. 668–674.
- Сборник трудов по вопросу природы алюминатных растворов. НТО Цветной металлургии. — Л., 1959. — 82 с.
- Миронов В. Е., Павлов Л. Н., Еремин Н. И., Конёнкова Т. Я. О структуре алюминатных ионов // Цветные металлы. 1969. № 7. С. 56–57.
- Романов Л. Г. Разложение алюминатных растворов. — Алма-Ата: «Наука» Казахской ССР, 1981. — 205 с.
- Пучков Л. В., Чахальян О. Х. Модели алюминатного иона и константы равновесия реакций с участием $\text{Al}(\text{OH})_3$ // Журнал прикладной химии. 1978. Т. 51, № 5. С. 1010–1015.
- Райзман В. Л., Ни Л. П., Власенко Ю. К., Певзнер В. И. Исследование границ устойчивости различных алюминат-ионов в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ // Комплексное использование минерального сырья. 1986. № 3. С. 61–65.
- Мюнд Л. А., Сизяков В. М., Бурков К. А., Захаржевская В. О. и др. Алюминатные растворы при различной температуре // Журнал прикладной химии. 1995. Т. 68, № 12. С. 1964–1968.
- Сизяков В. М., Мюнд Л. А., Захаржевская В. О., Попов И. А. и др. Изучение состояния ионов алюминия и цинка в щелочных растворах // Журнал прикладной химии. 1992. Т. 65, № 1. С. 23–28.
- Gerson A. R., Ralston J., Smart R. An investigation of the mechanism of gibbsite nucleation using molecular modeling // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 1996. Vol. 110. P. 105–109.
- Johnston C., Agnev S., Shoonover J., Kenney J. W. et al. Raman study of aluminum speciation in simulated alkaline nuclear waste // Environmental Science and Technology. 2002. Vol. 36, Iss. 11. P. 2451–2458.

27. **Sipos P.** The structure of Al(III) in strongly alkaline aluminate solutions — A review // *Journal of Molecular Liquids*. 2009. Vol. 146. P. 1–14.
28. **Арлюк Б. И., Веприкова Т. Б.** Зависимость растворимости гидраргилита от концентрации содового раствора и температуры // *Цветные металлы*. 1981. № 6. С. 59–60.
29. **Rosenberg S. P., Healy S. J.** A thermodynamic model for gibbsite solubility in Bayer liquors // 4-th Int. Alumina Quality Workshop, Darwin, 1996. P. 301–310.
30. **Li X., Lu W., Feng G., Liu G.** et al. The applicability of Debye-Huckel model in $\text{NaAl}(\text{OH})_4\text{--NaOH--H}_2\text{O}$ system // *The Chinese Journal of Process Engineering*. 2005. Vol. 5, Iss. 5. P. 525–528.
31. **Bennett F. R., Crew P., Muller K. K.** A GMDH approach to modelling gibbsite solubility in Bayer process liquors // *International Journal of Molecular Science*. 2004. Vol. 5. P. 101–109.
32. **Königsberger E., Eriksson G., May P. M., Hefter G.** Comprehensive model of synthetic Bayer liquors. Part 1. Overview // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2005. Vol. 44. P. 5805–5814.
33. **Königsberger E., Bevis S., Hefter G., May P. M.** Comprehensive model of synthetic Bayer liquors. Part 2. Densities of alkaline aluminate solutions to 90 °C // *Journal of Chemical Engineering Data*. 2005. Vol. 50. P. 1270–1276.
34. **Königsberger E., May P. M., Hefter G.** Comprehensive model of synthetic bayer liquors. Part 3. Sodium aluminate solutions and the solubility of gibbsite and boehmite // *Monatshefte für Chemie*. 2006. Vol. 137. P. 1139–1149.
35. **Li X.-B., Yan L., Zhou Q.-S., Liu G.-H.** et al. Thermodynamic model for equilibrium solubility of gibbsite in concentrated NaOH solutions // *Transactions of Nonferrous Metals Society China*. 2012. Vol. 22. P. 447–455.
36. **Зеликман А. И., Вольдман Г. М., Беляевская Л. В.** Теория гидрометаллургических процессов. — М.: **Металлургия**, 1983. — 424 с. **ЦМ**

Tsvetnye Metally. 2022. No. 3. pp. 74–81
DOI: 10.17580/tsm.2022.03.08

THERMODYNAMIC MODELLING OF ION EQUILIBRIA IN THE $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ SYSTEM WITH GIBBSITE

Information about authors

V. N. Brichkin, Head of Metallurgy Department¹, Doctor of Technical Sciences, e-mail: Brichkin_VN@pers.spmi.ru

A. T. Fedorov, Postgraduate Student at the Metallurgy Department¹, e-mail: s185005@stud.spmi.ru

¹Saint Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russia.

Abstract

The structure and ionic composition of aluminate solutions are the key problems in the theory of alkali-based alumina production. Good understanding of these problems determine how adequately the processes will be evaluated that take place at different stages of aluminium material processing and if modern digital twins of processing plants can be enhanced with flexible thermodynamic and kinetic models. Most researchers recognize two forms of complex aluminium anions for the process critical region of the $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ and $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ systems. They exist in the form of hydrated monomers and dimers of meta-aluminate ion. Based on the analysis of phase equilibria in the $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ system, it was established that the degree of nonlinearity of solubility isotherms can serve as an indicator of a more complex composition of aluminate solutions with dimers of tetrahydroxo complexes of meta-aluminate ions, and helps calculate the ionic composition for an isothermal model with two ionic forms of aluminium. It is shown that, with the participation of dimers, the region of the corresponding equilibria can be determined by building solubility isotherms in the form of the following function: $[\text{Al}_2\text{O}_3] = f([\text{Na}_2\text{O}] - [\text{Al}_2\text{O}_3])$. It helps narrow the range of model representation of coexistence between monomers, dimers and dehydrated meta-aluminate ions in the system $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$. The modelling results show that, with the participation of dimers of tetrahydroxo complexes of meta-aluminate ions, the region of phase equilibria tends to expand significantly as the temperature rises and, with the participation of dimers, the equilibrium maximum tends to shift into the region of low-alkaline solutions. Thus, the equilibrium isotherms in the $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ system at the temperatures of 30, 60, and 95°C include phase equilibria involving one, two or three ionic forms of aluminium, the fraction and the region of which are determined by the concentration of alkaline component and the temperature. This research was funded by the Russian Science Foundation under Agreement No. 18-19-00577-П dated April 28, 2021 on the Provision of a Grant for Conducting Fundamental and Exploratory Research Studies.

Keywords: alumina production, aluminate solution, phase equilibria, isothermal modelling, ionic composition.

References

1. Kuznetsov S. I., Derevyankin V. A. Physical chemistry behind the Bayer alumina production process. Moscow : Metallurgizdat, 1964. 353 p.

2. Agranovskiy A. A., Berkh V. I., Kavina V. A. et al. Metallurgist's handbook on non-ferrous metals. Alumina production. Moscow : Metallurgiya, 1970. 320 p.
3. Layner A. I., Eremin N. I., Layner Yu. A., Pevzner I. Z. Alumina production. Moscow : Metallurgiya, 1978. 344 p.
4. Abramov V. Ya., Nikolaev I. V., Stelmakova G. D. Processing of aluminium materials: Physico-chemical basics. Moscow : Metallurgiya, 1985. 288 p.
5. Sizyakov V. M., Korneev V. I., Andreev V. V. Improved quality of alumina and by-products in the comprehensive processing of nephelines. Moscow : Metallurgiya, 1986. 118 p.
6. LeRoy D., Esther L. Alumina chemicals: science and technology handbook. New York : Wiley, 1990. 671 p.
7. Alumina 3 Bayer Species Model. Available at: http://help.syscad.net/index.php/Alumina_3_Bayer_Species_Model#Density_Calculations (Accessed: May 30, 2019).
8. Golubev V. O., Balde M.-B., Chistyakov D. G. Development and utilization of detailed process and technology models at RUSAL alumina refineries. *The 35th International ICSOBA Conference : proceedings*. Hamburg, 2017. pp. 281–288.
9. Golubev V. O., Chistiakov D. G., Brichkin V. N., Litvinova T. E. Systems and aids mathematical modeling of the alumina refinery methods: problems and solutions. *Non-ferrous Metals*. 2019. No. 1. pp. 40–47. DOI: 10.17580/nfm.2019.01.07.
10. Sizyakov V. M., Litvinova T. E., Brichkin V. N., Fedorov A. T. A modern physico-chemical description of equilibria in the $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ system and similar systems. *Zapiski Gornogo instituta*. 2019. Vol. 237. pp. 298–306.
11. Beloglazov I. I., Petrov P. A., Bazhin V. Yu. The concept of digital twins for tech operator training simulator design for mining and processing industry. *Eurasian Mining*. 2020. No. 2. pp. 50–54. DOI: 10.17580/em.2020.02.12.
12. Golubev V. O., Litvinova T. E. Dynamic modelling of the industrial gibbsite crystallization cycle. *Zapiski Gornogo instituta*. 2021. Vol. 247. pp. 88–101.
13. Layner Yu. A., Kiselev A. N., Dobra J., Alistarkh V. V. Comprehensive processing of aluminium-containing waste: Scientific and technological basics. *Non-Ferrous Metals – 2011. Proceedings of the 3rd International Congress. Krasnoyarsk : OOO "Verso", 2011. pp. 116–122.*
14. Sizyakov V. M. Sintering of alkaline aluminosilicates and hydrochemical processing of cakes: Process features. *Zapiski Gornogo instituta*. 2016. Vol. 217. pp. 102–112.
15. Alekseev A. I. Comprehensive processing of apatite-nepheline ores by designing closed-loop processing circuits. *Zapiski Gornogo instituta*. 2015. Vol. 215. pp. 75–83.
16. Trushko V. L., Utkov V. A., Bazhin V. Yu. Relevance of and processability of red muds generated by alumina industry. *Zapiski Gornogo instituta*. 2017. Vol. 227. pp. 547–553.
17. Dubovikov O. A., Yaskelyaynen E. E. Use of Thermochemistry-Bayer method to process low-grade bauxite ores. *Zapiski Gornogo instituta*. 2016. Vol. 221. pp. 668–674.
18. Research papers on the nature of aluminate solutions. Association of Non-Ferrous Metallurgy Science and Technology. Leningrad, 1959. 82 p.
19. Mironov V. E., Pavlov L. N., Eremin N. I., Konenkova T. Ya. On the structure of aluminate ions. *Tsvetnye Metally*. 1969. No. 7. pp. 56, 57.

20. Romanov L. G. Decomposition of aluminate solutions. Alma-Ata : "Nauka" Kazakhskoy SSR, 1981. 205 p.
21. Puchkov L. V., Chakhalyan O. Kh. Aluminate ion models and equilibrium constants for $\text{Al}(\text{OH})_3$ involving reactions. *Zhurnal prikladnoy khimii*. 1978. Vol. 51, No. 5. pp. 1010–1015.
22. Rayzman V. L., Ni L. P., Vlasenko Yu. K., Pevzner V. I. Understanding the stability limits of aluminate ions in the $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ system. *Kompleksnoe ispolzovanie mineralnogo syrya*. 1986. No. 3. pp. 61–65.
23. Myund L. A., Sizyakov V. M., Burkov K. A., Zakharchevskaya V. O. et al. Aluminate solutions at various temperatures. *Zhurnal prikladnoy khimii*. 1995. Vol. 68, No. 12. pp. 1964–1968.
24. Sizyakov V. M., Myund L. A., Zakharchevskaya V. O., Popov I. A. et al. Examining the state of aluminium and zinc ions in alkaline solutions. *Zhurnal prikladnoy khimii*. 1992. Vol. 65, No. 1. pp. 23–28.
25. Gerson A. R., Ralston J., Smart R. An investigation of the mechanism of gibbsite nucleation using molecular modeling. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1996. Vol. 110. pp. 105–109.
26. Johnston C., Agnew S., Shoonover J., Kenney J. W. et al. Raman study of aluminum speciation in simulated alkaline nuclear waste. *Environmental Science and Technology*. 2002. Vol. 36, Iss. 11. pp. 2451–2458.
27. Sipos P. The structure of $\text{Al}(\text{III})$ in strongly alkaline aluminate solutions — A review. *Journal of Molecular Liquids*. 2009. Vol. 146. pp. 1–14.
28. Arlyuk B. I., Veprikova T. B. Solubility of hydrargillite as a function of the concentration of soda alkaline solution and the temperature. *Tsvetnye Metally*. 1981. No. 6. pp. 59–60.
29. Rosenberg S. P., Healy S. J. A thermodynamic model for gibbsite solubility in Bayer liquors. *4-th International Alumina Quality Workshop. Darwin*, 1996. pp. 301–310.
30. Li X., Lu W., Feng G., Liu G. et al. The applicability of Debye-Huckel model in $\text{NaAl}(\text{OH})_4 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ system. *The Chinese Journal of Process Engineering*. 2005. Vol. 5, Iss. 5. pp. 525–528.
31. Bennett F. R., Crew P., Muller K. K. A GMDH approach to modelling gibbsite solubility in Bayer process liquors. *International Journal of Molecular Science*. 2004. Vol. 5. pp. 101–109.
32. Königsberger E., Eriksson G., May P. M., Hefter G. Comprehensive model of synthetic Bayer liquors. Part 1. Overview. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2005. Vol. 44. pp. 5805–5814.
33. Königsberger E., Bevis S., Hefter G., May P. M. Comprehensive model of synthetic Bayer liquors. Part 2. Densities of alkaline aluminate solutions to 90 °C. *Journal of Chemical Engineering Data*. 2005. Vol. 50. pp. 1270–1276.
34. Königsberger E., May P. M., Hefter G. Comprehensive model of synthetic Bayer liquors. Part 3. Sodium aluminate solutions and the solubility of gibbsite and boehmite. *Monatshefte für Chemie*. 2006. Vol. 137. pp. 1139–1149.
35. Li X.-B., Yan L., Zhou Q.-S., Liu G.-H. et al. Thermodynamic model for equilibrium solubility of gibbsite in concentrated NaOH solutions. *Transactions of Nonferrous Metals Society China*. 2012. Vol. 22. pp. 447–455.
36. Zelikman A. I., Voldman G. M., Belyaevskaya L. V. Theory of hydrometallurgical processes. Moscow : Metallurgiya, 1983. 424 p.

Хроника

КАЛЬЧЕНКО Владимир Степанович

2 февраля 2022 г. на 92-м году жизни умер **Владимир Степанович Кальченко** — крупный специалист алюминиевой промышленности, руководивший ее развитием и обеспечением всех отраслей страны алюминием и продукцией на его основе. При его участии было создано новое поколение автоматизированных электролизеров большой мощности; разработаны проекты атомно-металлургического комплекса в составе алюминиевого, глиноземного заводов и атомной электростанции; разработаны новые сплавы для космической техники («Буран») и для судостроения (алюмо-скандиевые сплавы); обеспечено развитие институтов ВАМИ, ВИЛС, ВИАМ, ИВТЭ Уро РАН и др.

Под руководством Владимира Степановича развивались действующие Красноярский, Братский, Иркутский алюминиевые заводы, строили новые Таджикский, Саянский алюминиевые заводы, порошковые производства на Волгоградском, Надвоицком и Богословском алюминиевых заводах. В тот период инженерные службы практически всех заводов возглавляли воспитанники и ученики В. С. Кальченко.

Большая заслуга Владимира Степановича перед отечественной алюминиевой промышленностью состоит также в установлении и развитии научно-технического и коммерческого сотрудничества со многими зарубежными фирмами. После ликвидации в 1991 г. Министерства металлургии СССР он работал первым заместителем руководителя концерна «Алюминий», преобразованного позднее в АО «Алюминий», а затем — первым вице-президентом Объединения производителей алюминия России. Работая на этих

постах, В. С. Кальченко внес большой вклад в сохранение отечественной алюминиевой промышленности в период перестройки и экономических реформ, в консолидацию усилий предприятий для преодоления возникших при этом проблем. Особо следует отметить непосредственное активное участие Владимира Степановича во взаимодействии с государственными структурами при решении вопросов обеспечения стабильной работы предприятий дефицитным сырьем и необходимыми оборотными средствами при эффективном использовании для этих целей возможностей иностранных фирм и потенциала предприятий.

Уже тогда под его руководством проводили работы по импортозамещению и оснащению производств отечественными техникой и технологией.

За большой вклад в научно-технический прогресс отрасли ему трижды присуждали премии Правительства СССР и Российской Федерации в области науки и техники. Владимир Степанович Кальченко пользовался большим авторитетом среди специалистов алюминиевой промышленности. Многие годы он являлся членом редколлегии журнала «Цветные металлы», руководил секцией «Легкие металлы, углеродные материалы».

Коллеги и друзья, редколлегия журнала «Цветные металлы» выражают искренние соболезнования родным и близким Владимира Степановича. Мы глубоко скорбим об этой невосполнимой утрате и сохраним светлую память о выдающемся руководителе и человеке.