

УДК 54.058

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПРИМЕСЕЙ ИЗ ТЕХНИЧЕСКОГО ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Корчуганова Е. Н.

THE INVESTIGATION OF WATERSOLUBLE ADMIXTURE LEACHING FROM TECHNICAL ALUMINIUM HYDROXIDE

Korchuganova E. N.

Исследован процесс удаления водорастворимых примесей из технического гидроксида алюминия. Определена зависимость скорости процесса выщелачивания натрия и железа от температуры. Проанализирована возможность использования водной отмывки сырья, предложено использование пятикратной отмывки с уменьшением количества промывной воды для увеличения эффективности отмывки.

Ключевые слова: кинетика выщелачивания, примеси натрия, гидроксид алюминия, сырье для катализаторов.

Введение. Благодаря уникальным свойствам, оксид алюминия находит широкое применение во многих химических и нефтехимических процессах, поэтому поиску новых методов его получения и исследованиям его свойств в настоящее время уделяется повышенное внимание [1].

Известно несколько вариантов технологии приготовления активного оксида алюминия (АОА), используемого для приготовления катализаторов и носителей для них. Большая часть существующих технологий основаны на переосаждении сырья – технического гидроксида алюминия (ТГА) [2], который является полупродуктом производства алюминия. Получение гидроксида алюминия различными методами (выкрутка, карбонизация и др.) проводят с использованием гидроксида натрия, что обуславливает высокое содержание натрия в ТГА. Содержание натрия в ТГА по требованиям ТУ 48-5-128-79 0,2-0,5% масс., а в АОА в соответствии с требованиями для использования его в производстве катализаторов содержание натрия допускается до 0,03%. Избыточное количество натрия и других водорастворимых примесей может снижать удельную поверхность и прочность получаемых катализаторов и носителей для них [3].

В ходе получения АОА проводят растворение ТГА в кислоте либо щелочи с последующим осаждением щелочными либо кислыми реагентами. Ненужные примеси обычно удаляют одновременно с промывкой переосажденного гидроксида

алюминия (ПОГА) от остатков маточного раствора осаждения. Частично натрий можно удалить и из ТГА посредством предварительной водной отмывки, что будет способствовать снижению количества трудноутилизуемых сточных вод, загрязненных алюминием.

Цель. Определить возможность удаления водорастворимых примесей из технического гидроксида алюминия до его растворения и переосаждения с использованием водной отмывки.

Материалы и основные результаты. Технический гидроксид алюминия имеет кристаллическую модификацию – гидраргиллит. Считается, что природный и синтетический гидраргиллит всегда содержит 0,2-0,3% Na_2O , а промывка разбавленной или концентрированной соляной кислотой не приводит к снижению содержания натрия. Хотя многие авторы утверждают, что окислы щелочных металлов входят в структуру гидраргиллита в качестве столь существенных компонентов, что без них структура не может вообще существовать, это еще строго не доказано. Так, авторами работы [4] для удаления катионов натрия и сульфат-ионов предлагается проводить промывку при температуре 45-50°C в течение 18-20 часов.

Экспериментальные исследования процесса проводились на лабораторной установке, изображенной на рис.1.

Установка состояла из кондуктометра 1 типа ОК-102 и термостата, измерительный электрод 3 и контрольный термометр 4 периодически погружались в промывную воду (стаканы 2 и 5) для контроля температуры и электропроводности. Для определения влияния перемешивания одновременно проводили отмывку водорастворимых примесей с перемешиванием и без него. Перемешивание в стакане 5 осуществлялось с помощью мотора, присоединенного к мешалке. Для промывки использовалась бидистиллированная вода с электропроводностью 3-8 мкСм. Массовое

соотношение воды и гидроксида алюминия 4:1. Для экспериментов был взят ТГА Волховского завода содержащего 0,3% масс. Na_2O_3 , 0,01% масс. Fe_2O_3 . Погрешность измерения электропроводности составляет не более 2%.

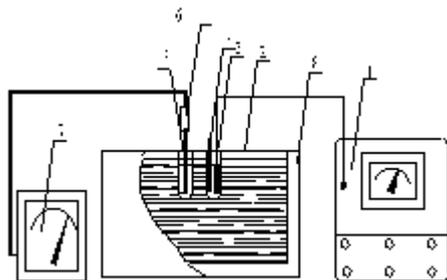


Рис. 1. Экспериментальная установка для изучения процессов отмывки водородорастворимых примесей из технического гидроксида алюминия:

- 1 – кондуктометр; 2, 5 – пластиковые стаканы;
3 – измерительный электрод; 4 – термометр;
6 – мешалка с электромотором; 7 – ЛАТР;
8 – термостат

Отклонение температуры от заданной не превышало 2°C при нижнем и верхнем пределе поддерживаемой температуры. Для изучения процессов удаления водорастворимых примесей из ТГА проводили постоянный контроль электропроводности промывной воды и анализировали промывную воду на содержание ионов натрия и железа.

Изменение электропроводности промывной воды при всех исследуемых температурах во времени представлено на рис.2, на графиках приведены значения электропроводности, приведенной к температуре 20°C .

Перемешивание улучшает эффективность отмывки примесей, увеличение температуры способствует ускорению извлечения примесей только до температуры 43°C . При температуре 51°C наблюдается некоторое снижение эффективности отмывки, что может быть связано с гидролизом образующихся водорастворимых соединений. Это частично подтверждается снижением концентрации железа уже при температуре 43°C .

Рост электропроводности промывной воды завершается по истечении получаса, после чего ее значение существенно не изменяется. Это дает возможность определить минимальную длительность отмывки – 0,5 часа. Были проведены анализы промывной воды, полученной в экспериментах с перемешиванием, на содержание натрия и железа. Определение железа проводилось фотоколориметрически с сульфосалициловой кислотой [2]. Кинетические кривые отмывки железа представлены на рис.3.

Эффективность водной отмывки железа низкая – до 1%. Это может объясняться следующим: поскольку гидроксид алюминия, использующийся для получения активного оксида алюминия,

получают в качестве побочного продукта в процессе переработки бокситов, то, скорее всего, железо, которое остается в ТГА после отделения "красного шлама", входит в состав кристаллической решетки. Уменьшение скорости перехода железа в раствор с ростом температуры объясняется увеличением скорости гидролиза водорастворимой соли железа.

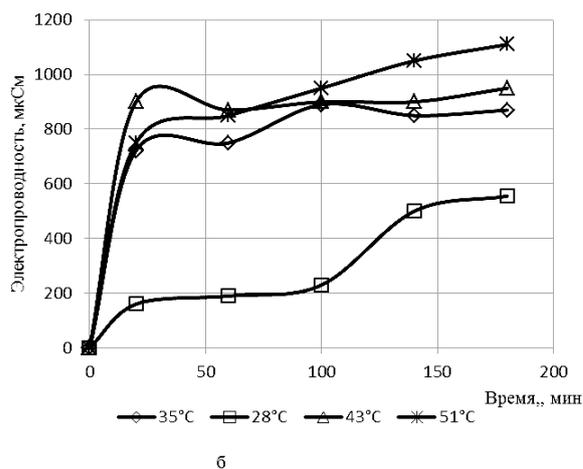
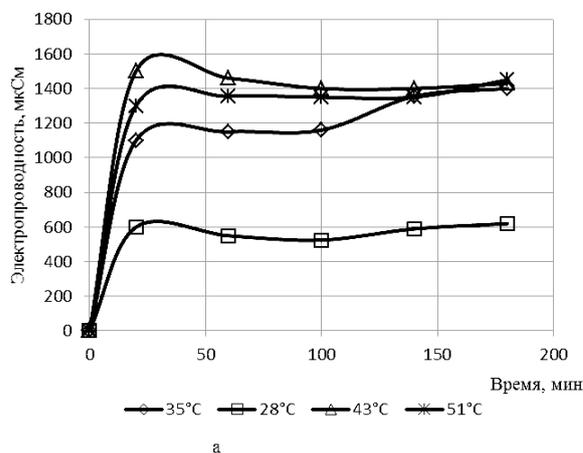


Рис. 2. Изменение электропроводности в процессе отмывки примесей из технического гидроксида алюминия при температурах (град. С)

а – с перемешиванием; б – без перемешивания

Определение концентрации натрия проводилось методом пламенной фотометрии на приборе ПАЖ-1, погрешность измерений $\pm 0.00005\text{мг/л}$, длина волны интерференционного светофильтра – 589 нм. Кинетические кривые выщелачивания натрия представлены на рис.4.

Эффективность извлечения натрия в раствор с ростом температуры увеличивается, максимальная величина составляет 28% при 35°C , однако более высокая скорость выщелачивания натрия получена при температуре 43°C .

Не слишком высокую степень выщелачивания натрия можно объяснить тем, что при очень высоких pH (>9) (это имеет место при получении ТГА) происходит образование соединения

$\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$, которое после прокалики дает натрий-алюминиевую шпинель $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$, т.е. происходит переход натрия в соединение, нерастворимое в воде.

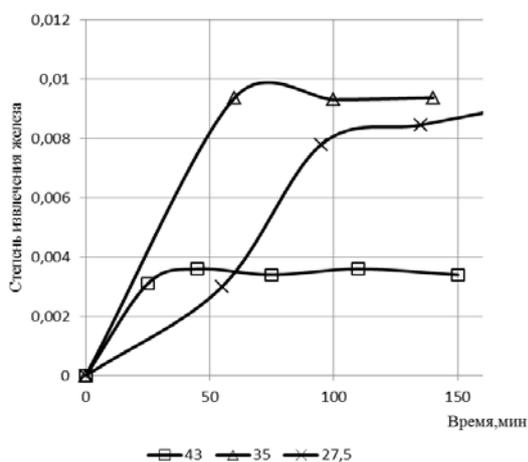


Рис. 3 Кинетические кривые извлечения железа из технического гидроксида алюминия

Была проведена оценка влияния многократной промывки на эффективность удаления водорастворимых примесей из технического гидроксида алюминия.

Увеличить эффективность процесса отмывки можно, используя многократную промывку, количество воды для которой рассчитывали по формуле:

$$V_{\text{пв}} = V_{\text{ос}} \left(\sqrt[n]{\frac{C_0}{C_k} - 1} \right) \quad (1)$$

где $V_{\text{ос}}$ – количество воды, поглощаемой осадком, C_0 , C_k – начальные и конечные концентрации отмываемых примесей в осадке, n – количество промывок.

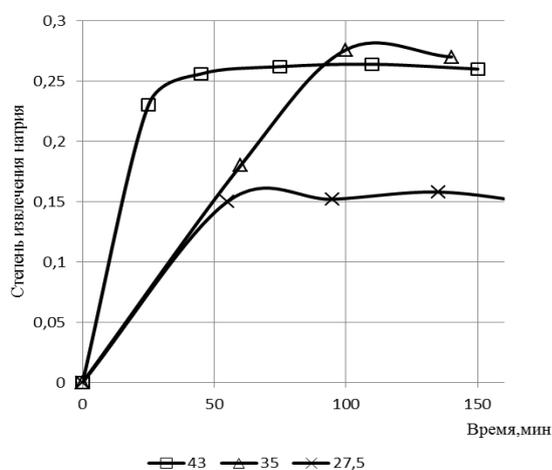


Рис. 4. Кинетические кривые извлечения натрия из технического гидроксида алюминия

В результате расчета получаем, что, используя пятикратную промывку, можно сократить расход деминерализованной воды в 4 раза по сравнению с однократной промывкой при одновременном увеличении эффективности до 62%. Это позволит уменьшить количество натрия, поступающего с ТГА на стадию пересаживания и, как следствие, уменьшить количество промывной воды после пересаживания.

Выводы. Таким образом, водная отмывка натрия из технического гидроксида алюминия возможна. При подогреве до 43° эффективность отмывки возрастает. При применении пятикратной отмывки возможно извлечь 62% натрия при одновременном снижении количества промывной воды. Промывная вода содержит незначительное количество солей (~мг/л) и может быть сброшена в канализацию без предварительной очистки.

Наиболее целесообразно применение водной отмывки ТГА в методах получения АОА, исключая такую технологическую стадию как промывка пересаженного гидроксида алюминия [4,5].

Л и т е р а т у р а

1. Ваганова Ю. В. Осаждение гидроксидов металлов с использованием слабых органических оснований / [Ваганова Ю. В., Миролюбов В. Р.] // Вестник ЮУрГУ. Сер. «Химия». – 2013. – Т. 5, № 4. – С. 16-23.
2. Иванова А. С. Влияние активации технического глинозема на процесс его растворения и физико-химические свойства пересаженного гидроксида алюминия / Иванова А. С., Тарасова Т. В. // Химическая промышленность. – 1990. – № 3. – С. 55.
3. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю.Ю. Лурье. - М.: Химия, 1984. - 448 с.
4. Мальцева Н. В. Получение активного оксида алюминия из тонкодиспергированного технического гидроксида без его пересаживания / Мальцева Н. В., Белоцерковский Г. Н. // ЖПХ. – 1984. – Т. 57, № 12. – С. 55.
5. Корчуганова Е. Н. К вопросу о совершенствовании производства активного оксида алюминия / [Корчуганова Е. Н., Овсиенко О. Л., Каут В. М.] // Материалы четвертой украинской научно-технической конференции по катализу «Укркатализ-IV», Яремче, 6-9 сентября 2004 г. - Северодонецк, 2004. – С. 126-127.

References

1. Vaganova Ju. V. Osazhdenie gidroksidov metallov s ispol'zovaniem slabyh organicheskikh osnovanij / [Vaganova Ju. V., Miroljubov V. R.] // Vestnik JuUrGU. Ser. «Himija». – 2013. – Т. 5, № 4. – С. 16-23.
2. Ivanova A. S. Vlijanie aktivacii tehničeskogo glinozema na process ego rastvorenija i fiziko-himicheskie svojstva pereosazhdennoho gidroksida aljuminija / Ivanova A. S., Tarasova T. V. // Himičeskaja promyšlennost'. – 1990. – № 3. – С. 55.
3. Lur'e Ju. Ju. Analitičeskaja himija promyšlennyh stochnyh vod / Ju.Ju. Lur'e. - M.: Himija, 1984. - 448 s.
4. Mal'ceva N. V. Poluchenie aktivnogo oksida aljuminija iz tonkodispergirovannogo tehničeskogo gidroksida bez ego pereosazhdenija / Mal'ceva N. V., Belocerkovskij G. N. // ZhPH. – 1984. – Т. 57, № 12. – С. 55.

5. Korchuganova E. N. K voprosu o sovershenstvovanii proizvodstva aktivnogo oksida aluminija / [Korchuganova E. N., Ovsienko O. L., Kaut V. M.] // Materialy chetvertoj ukrainskoj nauchno-tehnicheskoi konferencii po katalizu «Ukrkataliz-IV», Jaremche, 6-9 sentjabrja 2004 g. – Severodoneck, 2004. – S. 126-127.

Корчуганова О. М. Дослідження вилугування водорозчинних домішок з технічного гідроксиду алюмінію

Технічний гідроксид алюмінію використовується як сировина для виробництва активного оксиду алюмінію, але містить надлишкову кількість натрію. Досліджено процес вилучення домішок натрію з технічного гідроксиду алюмінію. Визначена залежність швидкості процесу вилугування натрію від температури. Проаналізована можливість використання водної відмивки сировини, запропоновано використання п'ятикратної відмивки з метою зменшення кількості промивної води.

Ключові слова: кінетика вилугування, домішки натрію, гідроксид алюмінію, сировина для каталізаторів.

Korchuganova E. N. The investigation of watersoluble admixture leaching from technical aluminium hydroxide

Technical aluminum hydroxide is used as a raw material for the production of active aluminum oxide, but hydroxide contains excess amount of sodium. The process of impurities removal from technical sodium hydroxide aluminum has been investigated. The dependence of rate of sodium leaching, rate on the temperature has been determined. The possibility of using raw materials water washing has been analyzed, the use of five times washing to reduce of wash water volume has been suggested.

Key words: leaching kinetic, sodium admixture, aluminum hydroxide, catalysts raw materials

Корчуганова Олена Миколаївна - к.т.н., доцент, доцент кафедри загальної та фізичної хімії, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Сєверодонецьк) olena.korch@gmail.com

Рецензент: **Захаров І. І.** – д.х.н., професор

Стаття подана: 01.10.2014