

УДК 669.712

**В.В. Шаповалов** /д.х.н./, **С.В. Горбатко** /к.т.н./, **Т.В. Шаповалова**  
ГОУ ВПО «Донецкий национальный технический университет» (Донецк)  
**Д.А. Козырь** /к.т.н./

ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры» (Макеевка)

## К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ВЫДЕЛЕНИЯ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ АЛЮМИНАТА НАТРИЯ И ЕГО РЕАЛИЗАЦИИ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ

*Приведены экспериментальные данные по исследованию взаимодействия гидроалюмокарбоната натрия с алюминатным раствором с получением гидроксида алюминия. Установлена главная причина загрязнения гидроксида алюминия и получаемого из него глинозема при карбонизации алюминатных растворов. Экспериментально установлено взаимодействие гидроалюмокарбоната натрия с алюминатными растворами по двум направлениям. Установленный механизм реакций позволяет предложить способ выделения гидроксида алюминия из алюминатных растворов.*

**Ключевые слова:** гидроалюмокарбонат натрия, алюминат натрия, алюминатный раствор, гидроксид алюминия, глинозем.

### Постановка проблемы

Алюминий и его соединения являются важнейшими ресурсами развития любого общества. Алюминиевая промышленность является одной из ведущих отраслей цветной металлургии [1]. Основной областью применения соединений алюминия является производство огнеупоров, антипиренов, катализаторов, пластмасс, ускорителей схватывания и добавок для цементно-песчаных смесей, производство искусственных сапфиров, химическая промышленность и др. потребители, включая высокотехнологичные сектора экономики. Основное количество глинозема ( $Al_2O_3$ ), являющегося основой для производства алюминия и его соединений, в мире производят из бокситов [2, 3], практически не содержащих кремнезем ( $SiO_2$ ), по способу Байера. В связи с истощением богатых глиноземом месторождений боксита и вовлечением в производство более бедных бокситов доля способа Байера в производстве глинозема снижается. Возрастает значение способов получения глинозема из низкокачественного сырья, в качестве которого могут выступать различные геотехногенные отходы [4...6]. Перспективными являются отходы угледобывающих, металлургических производств и топливно-энергетического комплекса, которые могут содержать до 25 мас.%  $Al_2O_3$ . Кроме  $Al_2O_3$ , такие отходы содержат 50...60 мас.%  $SiO_2$ , 6...10 мас.%  $Fe_2O_3$ . Главной проблемой извлечения из отходов глинозема является преобладающее содержание в них кремнезема, который по кислотным свойствам близок к глинозему и препятствует его выделению из сырья. Разработка технологий извлечения алюминия и их составных ча-

стей из низкосортного сырья является важной задачей.

### Анализ последних исследований и публикаций

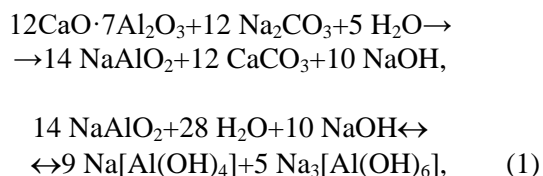
В настоящее время рассматриваемыми в основном являются кислотный и термический методы переработки техногенных высококремнеземистых отходов. На извлечение глинозема не влияет  $SiO_2$ , но в раствор переходят, кроме алюминия, ионы других металлов. Недостатком кислотного способа, кроме применения дорогой кислотоустойчивой аппаратуры, является и большое количество сточных кислых вод, содержащих растворимые соли азотной, серной или соляной кислот и представляющих угрозу для почвы, подземных вод и водоемов. Большую проблему представляет регенерация кислот с целью возвращения их в производственный цикл.

Более предпочтительным является термический метод, по которому осуществляется спекание алюминийсодержащего сырья с соединениями щелочных или щелочноземельных металлов [7...9]. Основа метода состоит в спекании техногенных отходов преимущественно с известняком. Принципиально технология переработки техногенных отходов методом спекания позволяет практически полностью утилизировать отходы с получением глинозема [8], а образующиеся отходы глиноземного производства использовать в производстве цемента [10].

Термическая технология производства глинозема ( $Al_2O_3$ ) включает следующие основные стадии:

– спекание сырья с известняком (CaCO<sub>3</sub>) с образованием алюмокальциевых соединений типа 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

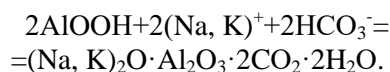
– выщелачивание спеков содовым раствором с получением раствора алюминатов натрия:



– осаждение алюминия в виде гидроксида Al(OH)<sub>3</sub> путем пропускания через раствор CO<sub>2</sub>;

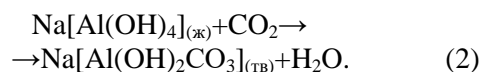
– прокаливание продуктов с образованием глинозема.

Извлечение глинозема из алюминатных растворов натрия взаимодействием их с диоксидом углерода является одной из самых сложных стадий в технологии, так как зависит от большого числа физико-химических и механических факторов [11]: температуры, концентрации раствора, наличия затравки, скорости пропускания CO<sub>2</sub> и его содержания в газовой фазе и т.д. Незначительное отклонение любого из них приводит к получению глинозема, загрязненного соединениями натрия. Основной причиной загрязнения является образование при карбонизации алюминатных растворов параллельно с Al(OH)<sub>3</sub> и гидроалюмокарбоната натрия (ГАКН) – Na[Al(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>]·nH<sub>2</sub>O [10,12]. В [10] считается, что основной причиной образования ГАКН является понижение при карбонизации рН жидкой фазы ниже 10 ед. и увеличения содержания в ней ионов HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>:

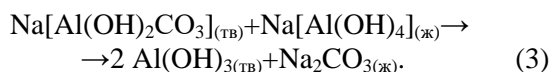


Основываясь на этих представлениях, в действующей технологии предпринимаются многочисленные трудоемкие мероприятия, предотвращающие протекание параллельной реакции образования ГАКН, но, тем не менее, загрязнение происходит. Вместе с тем в [12,13], основываясь на теории комплексообразования, предполагается, что ГАКН должен образовываться при взаимодействии алюминатных растворов с диок-

сидом углерода не как второстепенный продукт при изменении условий карбонизации, а как обязательное первичное промежуточное соединение по схеме:



При дальнейших превращениях получается целевой продукт Al(OH)<sub>3</sub>. Расчеты позволили предложить новое техническое решение процесса карбонизации, значительно упрощающее контроль процесса. Из раствора алюмината натрия предлагается сначала карбонизацией получать осадок ГАКН по схеме (2) до полного осаждения его из раствора без существенного контроля процесса. Образующийся осадок ГАКН для получения Al(OH)<sub>3</sub> следует обработать свежим раствором алюмината натрия в соответствии со схемой:



Несмотря на то, что расчеты предложенной схемы карбонизации позволили объяснить все имеющиеся ранее установленные закономерности загрязнения гидроксида алюминия, экспериментально реакция между твердым Na[Al(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] и раствором Na[Al(OH)<sub>4</sub>], которая является основой нового технологического решения, подтверждена не была.

**Цель (задачи) исследования**

Задачей исследования является экспериментальное подтверждение механизма и возможности получения гидроксида алюминия в результате реакции ГАКН с алюминатным раствором, являющейся основой нового технологического приема, а также особенностей его реализации.

**Основной материал исследования**

Растворы алюмината натрия готовили путем взаимодействия металлического алюминия с раствором NaOH заданной концентрации. Состав алюминатных растворов, используемых в экспериментах, приведен в табл. 1.

Табл. 1. Состав алюминатных растворов

Состав алюминатного раствора, г/л		Расчетное соотношение алюминатов натрия по содержанию Na <sup>+</sup> и Al <sup>3+</sup> , %		Общая концентрация Al <sup>3+</sup> , моль/л
Na <sup>+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Na[Al(OH) <sub>4</sub> ]	Na <sub>3</sub> [Al(OH) <sub>6</sub> ]	
11,5	9,5	75	25	0,35
17,1	14,3	80	20	0,53
23,0	9,5	8	92	0,35
23,0	19,0	77	23	0,70

Во избежание образования во времени нерастворимых гидратных форм оксида алюминия при проведении каждой серии опытов готовился свежий алюминатный раствор.

При выборе образцов, содержащих ГАКН, исходили из того, что для исследования необходимо использовать не относительно чистый ГАКН, который можно получить, используя методику [13], а продукт карбонизации алюминатного раствора, что более соответствует технологии. Как видно из рис. 1, и расчетные, и экспериментальные данные свидетельствуют о том, что такой продукт представляет собой смесь ГАКН и гидроксида алюминия. Поэтому продукт для исследования получали при пропускании  $\text{CO}_2$  через раствор алюмината натрия при  $20^\circ\text{C}$  с последующим отделением его от жидкой фазы центрифугированием и промывкой осадка водой. Полученные образцы содержали  $6,0 \pm 0,2\%$   $\text{CO}_2$ , что соответствует  $29,5 \dots 31,5 \text{ см}^3$  газообразного  $\text{CO}_2$  в одном грамме образца (около  $25\%$  ГАКН согласно рис. 1б). В дальнейшем об-

разцы обозначены как ГАКН.

Реакция между раствором алюмината натрия и твердым ГАКН проводилась в термостатируемых стеклянных ячейках с перемешиванием, подключенных к термостату при температуре  $18$  и  $60^\circ\text{C}$ , при различном соотношении ГАКН и алюминатного раствора, времени контакта веществ, при перемешивании и в статических условиях. Периодически из ячеек отбирались образцы суспензии и после центрифугирования проводился анализ жидкой и твердой фаз на содержание в них  $\text{CO}_2$ . Соответствующий анализ осуществлялся волнометрическим методом путем разложения жидкой или твердой пробы кислотой. Идентификация целевого продукта реакции осуществлялась методом ИК-спектроскопии на спектрофотометре Specord 75IR. Согласно уравнению (3), взаимодействие между ГАКН и алюминатом натрия должно сопровождаться образованием карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Подтверждением этого являются данные, приведенные в табл. 2.

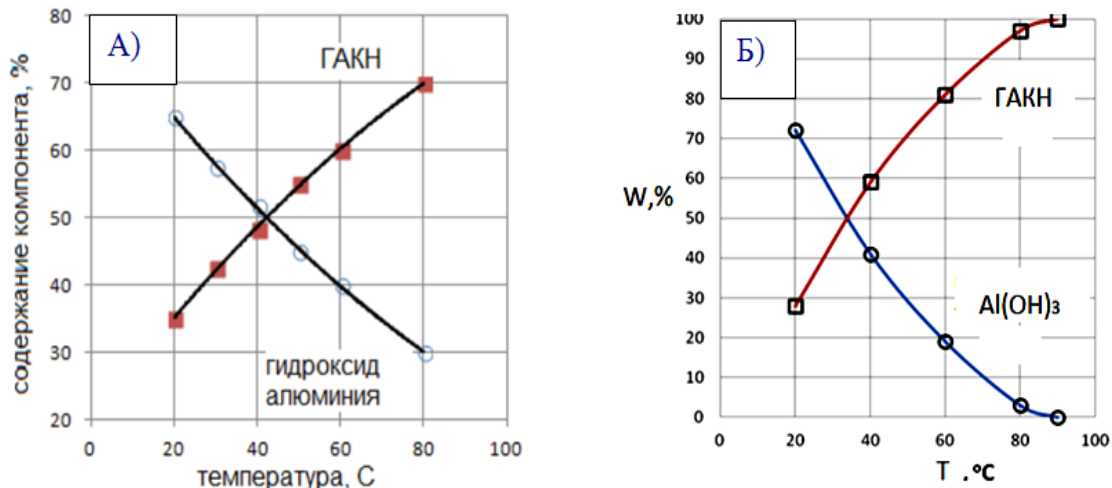


Рис. 1. Влияние температуры на образование гидроксида алюминия и гидроалюмокарбоната натрия при карбонизации алюминатного раствора: А – расчетные кривые по данным [12]; Б – экспериментальные кривые по данным [11]

Табл. 2. Влияние соотношения ГАКН и алюмината натрия на степень превращения гидроалюмокарбоната натрия. Без перемешивания,  $T=18^\circ\text{C}$ . Состав алюминатного раствора: концентрация  $\text{Al}^{3+}$   $9,5 \text{ г/л}$ ,  $\text{Na}^+$  –  $23,0 \text{ г/л}$

Объем раствора, мл	Масса ГАКН, г	Время реакции, ч	Объем $\text{CO}_2$ , $\text{см}^3$
25	0,5	24	14,2
25	1,0	24	27,1
25	1,5	24	43,5
25	2,0	24	53,3
25	2,5	24	68,8
25	3,0	24	79,7
25	4,0	24	96,7
25	5,0	24	107,6

В растворе алюмината натрия, контактирующего с ГАКН, увеличивается содержание  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , о чем свидетельствует выделение  $\text{CO}_2$  при обработке растворов кислотой. При этом количество  $\text{CO}_2$  практически прямо пропорционально массе  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3]$ .

Увеличение концентрации  $\text{CO}_2$  в растворе (в виде  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) одновременно приводит к уменьшению содержания  $\text{CO}_2$  в образцах ГАКН, о чем свидетельствуют данные табл. 3 и 4. За 5 часов в раствор из твердой фазы переходит более  $90\%$  диоксида углерода.

Данные ИК-спектроскопии показывают, что в результате взаимодействия между ГАКН и алюминатом натрия образуется гидроксид алюминия  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (табл. 5).

Табл. 3. Влияние времени взаимодействия ГАКН и раствора алюмината натрия на степень превращения гидроалюмокарбоната натрия. Механическое перемешивание, T=18 °С, концентрация Al<sup>3+</sup> в алюминатном растворе 19,0 г/л, Na<sup>+</sup> – 23,0 г/л

Объем раствора, мл	Масса ГАКН, г	Время реакции, мин	Объем CO <sub>2</sub> , см <sup>3</sup>	Степень превращения ГАКН, %
190	3	15	23,7	23,2
190	3	60	32,5	31,9
190	3	90	46,9	46,0
190	3	120	50,5	49,5
190	3	180	68,5	67,2
190	3	300	101,3	99,3

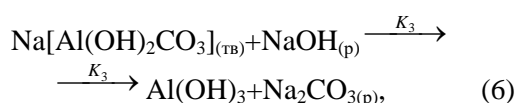
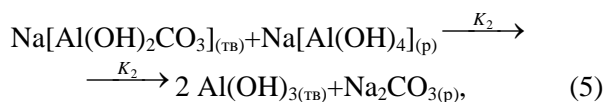
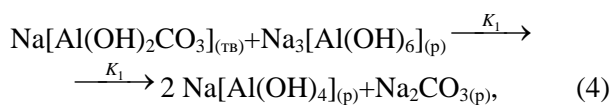
Табл. 4. Влияние времени взаимодействия ГАКН и раствора алюмината натрия на содержание CO<sub>2</sub> в твердой фазе. Механическое перемешивание, T=18 °С, концентрация Al<sup>3+</sup> в алюминатном растворе 19,0 г/л, Na<sup>+</sup> – 23,0 г/л, масса ГАКН 3,00 г

Объем раствора алюмината натрия, мл	Время взаимодействия, мин	Объем CO <sub>2</sub> , мл	Содержание CO <sub>2</sub> , мас. %
Исходное содержание			6,06
188	15	58,38	3,82
188	60	33,79	2,21
188	90	31,06	2,03
188	120	24,62	1,61
188	180	19,58	1,28
188	300	6,55	0,43

Табл. 5. Данные ИК-спектроскопии продукта взаимодействия ГАКН с раствором алюмината натрия

Полосы поглощения Al(OH) <sub>3</sub> по данным [14]		Синтезированный образец
Волновое число, см <sup>-1</sup>	Тип колебаний	Волновое число, см <sup>-1</sup>
3621	валентные колебания связи ОН	3620±1
3527		3527±2
3452	валентные колебания ассоциированных гидроксидов оксигидроксида алюминия	3453±1
3373		3372±1
1630	деформационные колебания H <sub>2</sub> O	1630±2
1022	деформационные колебания групп ОН гидроксидов	1025±2
970		972±2
800		802±2
740		743±3
667		668±2
559	колебания связи Al-O	559±2
517		521±3
451		451±2

Исходя из полученных результатов и учитывая возможность образования разных форм алюмината натрия, а также NaOH (1), схему превращения ГАКН в Al(OH)<sub>3</sub> можно представить следующими уравнениями:



где  $K_i = K_{0i} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)$  – константа скоро-

сти реакции;  $k_{0i}$  – предэкспоненциальный множитель;  $E_i$  – энергия активации реакции, Дж/моль.

Кинетика процесса, соответствующего приведенным уравнениям (4)...(6), описывается системой дифференциальных уравнений:

$$\frac{d(y0)}{dt} = -k_1 \cdot y_2 \cdot y_1,$$

$$\frac{d(y1)}{dt} = 2k_1 \cdot y_2 \cdot y_1 - k_2 \cdot y_2 \cdot y_1,$$

$$\frac{d(y2)}{dt} = -k_1 \cdot y_2 \cdot y_0 - k_2 \cdot y_2 \cdot y_1 - k_3 \cdot y_2 \cdot y_4,$$

$$\frac{d(y3)}{dt} = 2k_1 \cdot y_2 \cdot y_1 + k_2 \cdot y_2 \cdot y_4,$$

$$\frac{d(y3)}{dt} = -k_3 \cdot y2 \cdot y4,$$

$$\frac{d(y5)}{dt} = k_1 \cdot y2 \cdot y0 + k_2 \cdot y2 \cdot y1 + k_3 \cdot y2 \cdot y4,$$

где  $y_0$  –  $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ ;  $y_1$  –  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ ;  $y_2$  –  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3]$ ;  $y_3$  –  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ;  $y_4$  –  $\text{NaOH}$ ;  $y_5$  –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Согласно схеме (1), при выщелачивании алюмокальциевых спеков соотношение между алюминатом натрия и  $\text{NaOH}$  достаточно, в основном, для образования алюминатных форм  $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ , и  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ , поэтому при анализе схемы уделено внимание уравнениям (4) и (5). Как видно из данных уравнений, ГАКН взаимодействует с разными формами алюмината натрия по-разному. При избытке в системе  $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$  и  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$  образуется осадок  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . На рис. 2 представлен результат расчета таких вариантов. Численный анализ кинетики процесса при концентрациях близких к экспериментальным, приведенных в табл.1, показывает, что при совместном нахождении в растворе  $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$  и  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$  осадок гидроалюмокарбоната натрия полностью (при достаточном количестве раствора) будет реагировать с алюминатным раствором (рис. 2А, кривая 1). Но только часть его будет превращаться в целевой продукт  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , а часть перейдет в раствор с образованием  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ .

При этом важно отметить, что содержание  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , не является критерием количества образующегося  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , а свидетельствует лишь о том, какая доля ГАКН прореагировала. О количественной эффективности процесса превращения ГАКН в  $\text{Al}(\text{OH})_3$  свидетельствует либо масса гидроксида алюминия, либо концентрация ионов  $\text{Al}^{3+}$  в растворе. Повышение этой концентрации в растворе (рис. 2А, кривая 6) по сравнению с исходной концентрацией свидетельствует о том, что только часть ГАКН превратилась в целевой продукт. Следовательно, концентрация алюминия в растворе является аналитическим и технологическим параметром получения гидроксида алюминия. В технологии такой раствор после отделения гидроксида алюминия может быть снова направлен на переработку ГАКН.

Если раствор содержит преимущественно  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ , то в результате реакции образуется раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , который после отделения от осадка  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и, при необходимости, концентрирования может быть направлен на выщелачивание алюмокальциевых соединений (уравнение 1). Обращает внимание на себя тот факт, что во втором случае в  $\text{Al}(\text{OH})_3$  переходит как алюминий из ГАКН, так и из алюмината натрия.

Влияние температуры на процесс достаточно сложно предсказать, так как в зависимости от величины кинетических параметров реакций (4) и (5) соотношение констант скорости может существенно изменяться в зависимости от температуры (рис. 3).

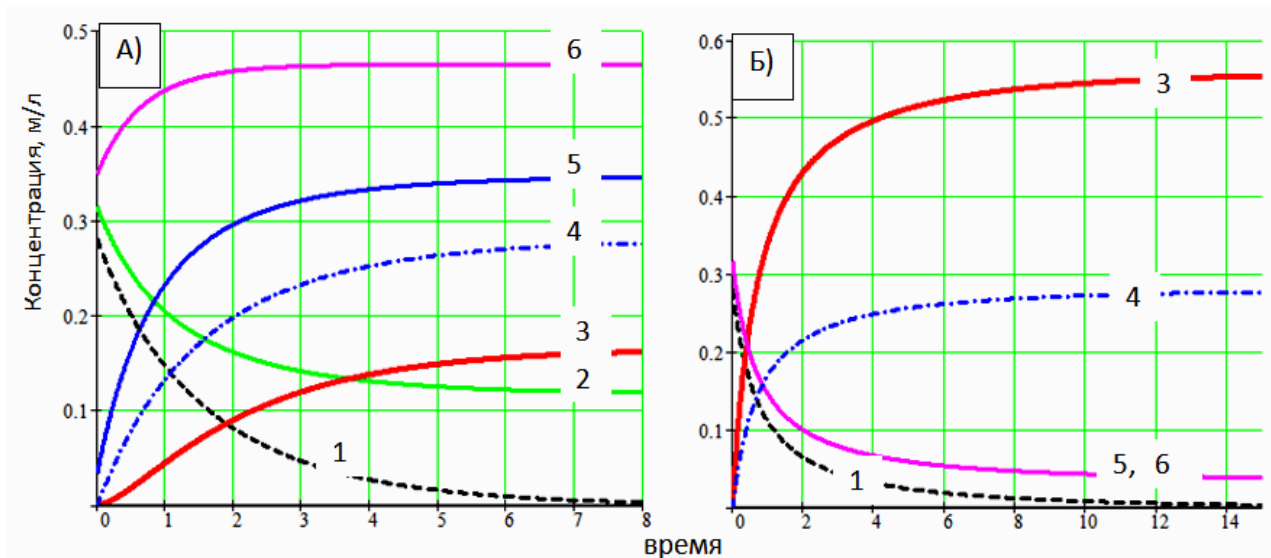


Рис. 2. Расчетные кинетические кривые взаимодействия компонентов в системе «алюминат натрия – гидроалюмокарбонат натрия»:

1 –  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3]$ ; 2 –  $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$ ; 3 –  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ; 4 –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;  
5 –  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ ; 6 – суммарная концентрация  $\text{Al}^{3+}$  в растворе.

Исходные концентрации: А –  $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$  – 0,315 моль/л,  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$  – 0,035 моль/л, суспензия  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3]$  – 0,28 моль/л; Б –  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$  – 0,35 моль/л, суспензия  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3]$  – 0,28 моль/л. Кинетические параметры:  $k_{10}=10^3$ ,  $E_1=15$  кДж/моль;  $k_{20}=10^3$ ,  $E_2=35$  кДж/моль

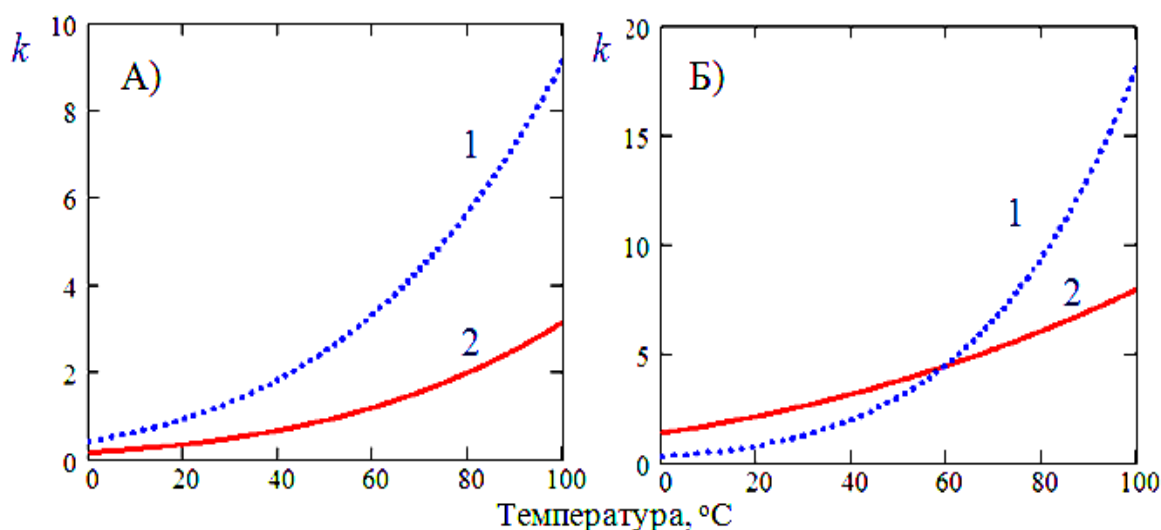


Рис. 3. Зависимость констант скорости от температуры.  
 А: 1 –  $k_0=4 \cdot 10^4$ ,  $E=26$  кДж/моль; 2 –  $k_0=10^4$ ,  $E_2=25$  кДж/моль.  
 Б: 1 –  $k_0=2 \cdot 10^6$ ,  $E=36$  кДж/моль; 2 –  $k_0=10^3$ ,  $E=15$  кДж/моль

Процесс между ГАКН и алюминатным раствором относится к категории гетерогенных реакций, скорость которых зависит от множества параметров, включая, кроме температуры, скорость зародышеобразования, рост кристаллов, гидродинамический режим и т.д. Поэтому в общем случае кинетические параметры могут изменяться в ходе процесса.

В случае, показанном на рис. 3А, скорости как реакции (4), так и реакции (5) изменяются однонаправленно и, как показывает численное моделирование, количество образующегося  $Al(OH)_3$  существенно не зависит от температуры. При этом если кривая 1 (рис. 3А) характеризует константу скорости реакции (5), то количество образующегося  $Al(OH)_3$  увеличивается. Если та же кривая характеризует константу скорости реакции (4), то увеличивается скорость растворения ГАКН.

Если изменение констант скорости реакций соответствует случаю рис. 3Б, то ситуация усложняется. В области низких температур пре-

обладает одна реакция, а в области высоких температур – другая. В табл. 6 приведен вариант расчета такой ситуации.

Как видно из приведенных данных, в первом сочетании констант при низкой температуре скорость реакции (4) превышает скорость реакции (5). При этом ускоряется реакция растворения ГАКН и количество  $Al(OH)_3$  невелико. При повышении температуры преобладает реакция (5) образования гидроксида алюминия и его количество возрастает. При втором сочетании констант с ростом температуры возрастает скорость растворения ГАКН и количество образующегося гидроксида алюминия уменьшается.

Если алюминатный раствор содержит в основном  $Na[Al(OH)_4]$ , то при реакции с ГАКН происходит полное превращение всех соединений алюминия, содержащихся в системе, в гидроксид алюминия, а ионов натрия – в карбонат натрия. В этом случае упрощенную технологическую цепочку можно представить схемой, представленной на рис. 4.

Табл. 6. Расчетная зависимость количества образующегося  $Al(OH)_3$  от температуры и состава алюминатного раствора при различном соотношении скоростей реакций (4) и (5)

№ п/п	$k_{01}$	$E_1$ , кДж/моль	$k_{02}$	$E_2$ , кДж/моль	Т, °С	Соотношение скоростей реакций (4) и (5)	Вариант 1	Вариант 2
							$Al(OH)_3$ , моль/л	$Al(OH)_3$ , моль/л
1	$10^3$	15	$2 \cdot 10^6$	36	20	$V(4) > V(5)$	0,16	0,30
					80	$V(4) < V(5)$	0,27	0,39
2	$2 \cdot 10^6$	36	$10^3$	15	20	$V(4) < V(5)$	0,30	0,41
					80	$V(4) > V(5)$	0,26	0,34

Исходные концентрации: вариант 1 –  $Na_3[Al(OH)_6]$  – 0,315 моль/л,  $Na[Al(OH)_4]$  – 0,035 моль/л, суспензия  $Na[Al(OH)_2CO_3]$  – 0,28 моль/л; вариант 2 –  $Na[Al(OH)_4]$  – 0,15 моль/л,  $Na_3[Al(OH)_6]$  – 0,315 моль/л, суспензия  $Na[Al(OH)_2CO_3]$  – 0,28 моль/л.





Рис. 4. Упрощенная схема получения  $\text{Al}(\text{OH})_3$  из растворов алюмината натрия

### Выводы

Вследствие протекания ряда последовательно-параллельных реакций карбонизация алюминатного раствора с целью выделения в твердом виде соединений алюминия характеризуются высокой чувствительностью к различным факторам, влияющим на проведение процесса. Установлено, что главной причиной загрязнения гидроксида алюминия и получаемого из него глинозема при карбонизации алюминатных растворов является получение на первом этапе процесса гидроалюмокарбоната натрия  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Экспериментально установлено, что ГАН взаимодействует с алюминатными растворами по двум направлениям: образованием  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и растворением с образованием гидроксо соединений алюминия с пониженной основностью типа  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ . Данное соединение переводит ГАН в гидроксид алюминия. Установленный механизм реакций позволяет предложить способ выделения гидроксида алюминия из алюминатных растворов, заключающийся в том, что раствор после выщелачивания алюмокальциевых соединений технологически разделяют на две части, одну из которых подвергают карбонизации до полного осаждения соединений алюминия из раствора. Образующийся осадок обрабатывают второй частью алюминатного раствора для превращения ГАН в гидроксид алюминия. Контроль процесса осуществляют по содержанию алюминия в растворе. При его наличии раствор дополнительно направляют на обработку новой порции ГАН.

### Список литературы

1. Сизяков, В.М. 80 лет алюминиевой промышленности России (историко-аналитический обзор) // Цветные металлы. – 2012. – №5. – С. 76-84.
2. Малютин, Ю.С. Состояние сырьевой базы алюминиевой промышленности России / Ю.С. Малютин, В.Г. Гальперин // Горная промышленность. – 1996. – №2. – С. 10-12.
3. Самойлов, А.Г. Бокситы Сибири и возможность их использования для производства гли-

- нозема. Минеральные ресурсы России / А.Г. Самойлов, А.В. Копылов, В.Г. Ломаев // Экономика и управление. – 2006. – №3. – С. 8-12.
4. Matjie, R.H. Extraction of Alumina from Coal Fly Ash Generated from a Selected Low Rank Bituminous South African Coal / R.H. Matjie, J.R. Bunt, H.Van // Minerals Engineering. – 2005. – Iss.3. Vol.18. – P. 299-310.
5. Наумчик, А.Н. Производство глинозема из низкокачественного сырья / А.Н. Наумчик, О.А. Дубовиков. – Л.: ЛГИ, 1987. – 99 с.
6. Извлечение ценных компонентов из алюмосиликатных природных и техногенных материалов при получении глинозема способом спекания / И.И. Шепелев [и др.] // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2018. – №4. Т.22. – С. 202-214.
7. О возможности получения глинозема из отходов угле- и горнодобывающей промышленности методом спекания бесщелочного сырья с известняком / А.А. Клименко [и др.] // Научные труды ДонНТУ. – 2012. – №19 (199). – С. 151-157. (серия: химия и химическая технология).
8. Патент Украины 96772. МПК C01F 7/38 (2006/01). Способ утилизации техногенных отходов / В.Н. Вечерко [и др.]. – Заявл. 08.09.2011; опубл. 25.11.2011.
9. Патент RU 2197429 C2 МПК C01F 7/38(2006.01) C01F 7/14(2006.01). Способ переработки алюминийсодержащего сырья / В.А. Липин [и др.]. – Заявл. 14.11.2000; опубл. 27.01.2003.
10. Клименко, А.А. Использование белитового шлама глиноземного производства в качестве добавки при получении цемента / А.А. Клименко, Т.В. Шаповалова, Л.М. Реброва // Научные труды ДонНТУ. – 2014. – №3(23). – С. 189-194. (серия: химия и химическая технология).
11. Ханамирова, А.А. Глинозем и пути уменьшения содержания в нем примесей / А.А. Ханамирова / Отв. ред. И.З. Певзнер. – Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1983. – 243 с.
12. К вопросу о механизме выделения гидрокси-

да алюминия из растворов алюмината натрия / В.В. Шаповалов [и др.] // Научные труды ДонНТУ. – 2013. – №1(20). – С. 158-166. (серия: химия и химическая технология).  
13. Томилов, Н.П. Об условиях образования

гидроалюмокарбонатов при взаимодействии алюминия с растворами карбонатов щелочных металлов / Н.П. Томилов, А.С. Бергер, А.И. Бойкова // Журнал неорганической химии. – 1969. – №3. Т.14. – С. 674-680.

**V.V. Shapovalov /Dr.Sci. (Chem.)/, S.V. Gorbatko /Cand.Sci. (Eng.)/, T.V. Shapovalova**  
*Donetsk National Technical University (Donetsk)*

**D.A. Kozyr /Cand.Sci. (Eng.)/**  
*Donbas National Academy of Construction and Architecture (Makeyevka)*

**ON THE MECHANISM OF ALUMINUM HYDROXIDE EXTRACTION FROM SOLUTIONS OF SODIUM ALUMINATES AND ITS IMPLEMENTATION IN TECHNOLOGICAL PROCESSES**

**Background.** Extraction of aluminum from sodium aluminates solutions by their interaction with carbon dioxide is one of the most challenging stages in the technology, as it depends on a large number of physical, chemical and mechanical factors, such as temperature, solution concentration, presence of seed, the transmission rate of carbon dioxide and its content in the gas phase. A slight deviation of any of them leads to the production of alumina contaminated with sodium compounds. The study aimed to experimentally confirm the mechanism and possibility of obtaining aluminum hydroxide as a result of the reaction of sodium hydroaluminocarbonate with an aluminate solution.

**Materials and/or methods.** Aluminate solutions of various concentrations, sodium hydroaluminocarbonate, and carbon dioxide used as the object of the study,

**Results.** Established that during the carbonization of aluminate solutions, the leading cause of contamination of aluminum hydroxide and alumina obtained from it is the production of sodium hydroaluminocarbonate at the first stage of the process. Also found that sodium hydroaluminocarbonate interacts with aluminate solutions in two directions: formation of aluminum hydroxide and dissolution with the formation of aluminum hydroxo compounds with reduced basicity of the  $Na[Al(OH)_4]$  type.

**Conclusion.** The established reaction mechanism allows proposing a method for separating aluminum hydroxide from aluminate solutions, which consists in the fact that the solution after leaching of aluminum-calcium compounds is technologically divided into two parts, one of which is subjected to carbonation until the aluminum compounds are entirely deposited from the solution. The precipitate which forms is treated with the second part of the aluminate solution for the conversion of hydroaluminate sodium into aluminum hydroxide. The process is controlled by the content of aluminum in the solution. If it is present, the solution is additionally sent for processing a new portion of sodium hydroaluminocarbonate.

**Keywords:** sodium hydroaluminocarbonate, sodium aluminate, aluminate solution, aluminum hydroxide, aluminum.

**Сведения об авторах**

**В.В. Шаповалов**

SPIN-код: 2428-5889  
Author ID: 823100  
Researcher ID: A-8893-2016  
ORCID iD: 0000-0001-8634-8929  
Телефон: +380 (62) 301-09-95,  
+380 (71) 385-51-05  
Эл. почта: wwshapovalov@gmail.com

**С.В. Горбатко**

SPIN-код: 2241-5066  
Author ID: 834373  
Телефон: +380 (62) 301-09-95,  
+380 (71) 334-92-07  
Эл. почта: svgnick7@mail.ru

**Д.А. Козырь**

SPIN-код: 1695-4050  
Телефон: +380 (62) 301-07-17,  
+380 (71) 331-17-08  
Эл. почта: kozurdmitrii@mail.ru

**Т.В. Шаповалова**

Телефон: +380 (62) 301-09-95,  
+380 (71) 385-51-05  
Эл. почта: wwshapovalov@gmail.com

Статья поступила 11.09.2020 г.

© В.В. Шаповалов, С.В. Горбатко, Д.А. Козырь, Т.В. Шаповалова, 2020

Рецензент д.х.н., проф. Л.Ф. Бутузова