### УДК 544.013:544.015.32:544.016.2

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ

#### К.В. Ротманов\*, М.Н. Смирнов

(АО «Государственный научный центр – Научно-исследовательский институт атомных реакторов»; Димитровградский инженерно-технологический институт – филиал ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»; \*e-mail: kvrotmanov@niiar.ru)

В библиографическом обзоре представлены литературные данные о составе и структуре алюминат-ионов в растворах с различной концентрацией Al(III) и NaOH. Приведены результаты исследований парциальных и интегральных свойств алюминатных растворов, рассматриваемых как тройная система NaOH–NaAl(OH)<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O. Представлены диаграммы состояния тройной системы Na<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O для температур 30, 95, 110, 130, 150 и 180 °C, уточнены составы твердых фаз, находящихся в равновесии с соответствующими насыщенными алюминатными растворами.

Ключевые слова: алюминатные растворы, гидроксоформы, диаграммы растворимости.

Свойства алюминатных растворов – одна из наиболее изучаемых тем в химии алюминия. Щелочные растворы используются в глиноземной промышленности для селективного извлечения алюминия из бокситовых руд. При производстве глинозема из алюминиевого сырья щелочными способами получаются технологические растворы, среди которых наиболее типичны алюминатные растворы, загрязненные различными неорганическими и органическими примесями. В случае использования способа Байера они получаются после выщелачивания бокситов, а в случае использования способа спекания - после выщелачивания алюминатных спеков [1]. От свойств алюминатных растворов, получающихся не только при способе Байера, но и при других щелочных способах производства глинозема, существенно зависит технологический процесс. В течение многих лет химию растворов алюминатов натрия изучали в контексте промышленной переработки бокситовых руд. Однако в последнее время этот вопрос становится особенно важным в связи с актуальностью проблем, связанных с радиоактивными отходами (РАО). Щелочные РАО оборонных программ имеются в Национальных лабораториях США и на ПО «Маяк» (Россия) [2, 3], причем алюминаты натрия, наряду с NaOH, являются доминирующими компонентами щелочных РАО [4, 5].

В настоящем библиографическом обзоре основная часть работ касается рассмотрения так называемых синтетических растворов Байера, которые являются гомогенными и содержат в своем составе только H<sub>2</sub>O, NaOH и гидроксоформы Al(III). Обсуждение не распространяется на алюминатные растворы, содержащие катионы, отличные от Na<sup>+</sup> (т.е. Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>). Как упоминалось выше, используемые в глиноземном производстве технологические алюминатные растворы по своей природе сложны и содержат много компонентов. Однако в работе [4] показано, что термодинамическая модель синтетических растворов Байера может служить основой для предсказания свойств реальных технологических алюминатных растворов.

Цель настоящего обзора – рассмотрение имеющихся к настоящему времени в литературе результатов исследований физико-химических свойств алюминатных растворов.

# Состав и структура алюминат-ионов в алюминатных растворах

В настоящее время алюминатные растворы рассматриваются как истинные (ионные) растворы. Этому положению отвечает наибольшее число экспериментальных данных, касающихся поведения растворов алюмината натрия [6–8]. Однако вопрос о составе и структуре алюминат-ионов в растворах с разной концентрацией щелочи и алюминия все еще не получил окончательного решения.

Для решения вопроса о составе и структуре алюминат-ионов использовали широкий ряд спектроскопических методов: спектроскопию комбинационного рассеяния (КР) [9–16], спектроскопию в ИК- и УФ-диапазоне [9–10, 14–15, 17–18], метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [9, 11, 13, 17], методы рентгеновской спектроскопии [19], методы статического и динамического светорассеяния [20–23], а также метод диэлектрической релаксации [24–25]. Были использованы также электрохимические методы [11, 20–21, 26–28] (потенциометрия, кондуктометрия, линейная вольтамперометрия), изучали реологические свойства алюминатных растворов [21, 28–30]. На основании результатов, полученных в работах [9–30], с наибольшей степенью вероятности можно утверждать о существовании в алюминатных растворах мономерного тетрагидроксоалюминат-иона [Al(OH)<sub>4</sub>]<sup>–</sup> с тетраэдрической конфигурацией и димерной гидроксоформы Al<sub>2</sub>O(OH)<sub>6</sub><sup>2–</sup>.

Считается практически доказанным [6–8] тот факт, что в термодинамически стабильных алюминатных растворах, ненасыщенных по [Al] (здесь и далее по тексту квадратные скобки в обозначении концентрации компонента раствора указывают на его аналитическую концентрацию) и с высоким значением pH, доминируют однозарядные моноядерные алюминат-ионы [Al(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>. В [8] указано на возможность сосуществования в алюминатных растворах трех типов моноалюминат-ионов в виде однозарядных анионов разной степени гидратации:

$$[Al(OH)_4]^{-} \leftrightarrow [AlO(OH)_2]^{-} + H_2O \leftrightarrow AlO_2^{-} + 2H_2O,$$

причем это равновесие сдвигается вправо с ростом температуры и концентрации [NaOH] и [Al]. В [9] приведены результаты исследования алюминатных растворов, полученные с помощью КР- и ИК-спектроскопии (0,5 < [Al] < 6 моль/л; 1,25 < [NaOH] < 8,3 моль/л). Показано, что при [Al] < 1,5 моль/л доминирующей формой является Al[(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>; при [Al] > 1,5 моль/л в растворе образуются димерные алюминат-ионы [(OH)<sub>3</sub>AlOAl(OH)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> с одним оксо-мостиком типа Al–O–Al:

$$\begin{split} & [\mathrm{Al}(\mathrm{OH})_4]^{-} + [\mathrm{Al}(\mathrm{OH})_4]^{-} \leftrightarrow \\ & \leftrightarrow [\mathrm{Al}_2\mathrm{O}(\mathrm{OH})_6]^{2-} + \mathrm{H}_2\mathrm{O}. \end{split}$$

Авторы [9] подтверждают факт дегидратации иона  $[Al(OH)_4]^-$  с ростом концентрации [NaOH] и [Al], но с последующим образованием димерного комплекса  $[Al_2O(OH)_6]^{2-}$ , а не ионов типа  $[AlO(OH)_2]^-$  и  $AlO_2^-$ .

Образование в алюминатных растворах измеримого числа дегидратированных моноалюминат-ионов (таких как  $[AlO(OH)_2]^-$  или  $AlO_2^-$ ), а также высших гидроксокомплексов вида  $[Al(OH)_5]^{2-}$  и  $[Al(OH)_6]^{3-}$  не подтверждается большинством экспериментальных данных [6, 8]. Анализ данных по КР- и ИК-спектроскопии алюминатных растворов, проведенный в [6, 8], позволил сделать вывод об отсутствии алюминат-ионов, образованных путем олигомеризации [Al(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (кроме димерной гидроксоформы [Al<sub>2</sub>O(OH)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>).

В работах [8-9, 31] доказано образование в алюминатных растворах ионных ассоциатов (ионных пар) Na<sup>+</sup>Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> между ионами натрия и алюминат-ионами. Такие ассоциаты довольно прочны и могут быть отнесены к типу внешнесферных комплексов [32]. Также уверенно установлено [33-34] присутствие ионных пар  $Na^+OH^-$  в растворах NaOH. В [8] отмечено, что концентрационные зависимости электропроводности алюминатных растворов и растворов NaOH носят симбатный характер и с ростом концентрации проходят через максимум. Уменьшение электропроводности растворов NaOH происходит за границей полной сольватации и связано с понижением концентрации ионов  $Na^+$  и  $OH^-$  за счет образования ионных ассоциатов (ионных пар) между ионами натрия и гидроксильными анионами. Аналогичный вид изменения электропроводности для алюминатных растворов может быть также обусловлен образованием ионных ассоциатов между алюминатными, гидроксильными анионами и катионами натрия.

В [35] с использованием методов спектроскопии КР и вискозиметрии выделены концентрационные области смены доминирующих алюминатных форм в пересыщенных по [Al] (метастабильных) алюминатных растворах ([NaOH]/[A1] = 1,4–1,7). В растворе алюмината натрия при концентрации Al(III) до 2,0-2,2 моль/л доминирует мономер [Al(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>. На участке 2,0-4,5 моль/л по концентрации Al(III) в растворе доминируют мономеры алюминатного иона и начинают формироваться их димерные формы  $[Al_2O(OH)_6]^{2-}$ . Однако, как отмечают авторы [35], это не те мономеры, о которых шла речь при обсуждении концентрационного интервала до 2,0-2,2 моль/л по концентрации Al(III). При достаточно высоких концентрациях (>2,0 моль/л по [A1]) интенсифицируется процесс ассоциации ионов  $Na^+$  и  $[Al(OH)_4]^-$ . Скорее всего, в растворе алюмината натрия на участке 2,0-4,5 моль/л по концентрации Al(III) при 25 °C доминируют гидратно-разделенные ассоциаты мономеров  $[Al(OH)_4]^-$  с катионами Na<sup>+</sup>. На концентрационном участке 4,8-6,0 моль/л по концентрации Al(III) доминирующими в растворе становятся димерные формы алюмината, образующие ассоциаты с ионами Na<sup>+</sup> [35]. Возможность внешнесферного комплексообразования димерных форм алюмината с ионами Na<sup>+</sup> отмечена также в [12–13, 24–25]. Результаты изучения спектров ЯМР и КР щелочных алюминатных растворов [12–13], а также процессов диэлектрической релаксации в этих растворах [24–25], указывают на возможность существования при [A1] = 0,8 моль/л и [NaOH] > 10 моль/л контактных ионных пар Na<sup>+</sup> и мономерных и димерных форм алюминат-ионов.

В работе [9] обнаружено, что спектры ИК, КР, ЯМР алюминатного раствора (2 моль/л), содержащего мономерные и димерные формы алюминат-ионов, не изменяются при температуре до 150 °C. В [12] установлено, что параметры спектров КР алюминатного раствора ([A1] = 5,154 моль/л, [NaOH] = 8,183 моль/л)практически не изменяются при увеличении температуры раствора от 25 до 100 °С. По предположению авторов [9, 12], равновесие между мономерными и димерными гидроксоформами алюминат-ионов мало зависит от температуры. Как отмечено в [8], концентрация димерных алюминат-ионов не столь велика, чтобы влиять заметно на спектры. В работе [36] методами молекулярной спектроскопии (КР, ИК, УФ) изучены концентрированные алюминатные растворы (1,6 < [Al] < 4,4 моль/л; [NaOH]/[Al] = 1,5) при температуре 20-95 °С. Поведение параметров в спектрах КР, ИК, УФ позволяет утверждать, что повышение температуры уменьшает число мономерных частиц  $[Al(OH)_4]^-$  в алюминатных растворах и способствует росту числа димерных [Al<sub>2</sub>O(OH)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> или более сложных частиц со связями Al-O-Al [36].

О существовании полимерных алюминат-ионов

$$([Al_{2}(OH)_{2}(H_{2}O)_{4}]^{4+}, [Al_{3}(OH)_{4}(H_{2}O)_{9}]^{5+}, [Al_{13}O_{4}(OH)_{24}(H_{2}O)_{12}]^{7+}, Al_{30}O_{8}(OH)_{56}(H_{2}O)_{26}]^{18+})$$

в растворах разной концентрации при рН 4–5 сообщается в ряде работ [20, 37–39]. Однако сведения о наличии многоядерных структур в сильнощелочных растворах (например, гексамерных гидроксоформ [Al<sub>6</sub>(OH)<sub>24</sub>]<sup>6–</sup> [26, 28]) носят дискуссионный характер. Ряд литературных сведений [6, 11] не подтверждает наличия заметного числа полимерных алюминат-ионов в сильнощелочных растворах.

По мнению автора [6], предположения о присутствии в системе только  $Na^+$ ,  $OH^-$ ,  $[Al(OH)_4]^-$ , димерного иона алюмината и соответствующих им ионных пар вполне достаточно для объяснения особенностей поведения концентрированных щелочных алюминатных растворов при температуре вплоть до 100 °C.

# Физико-химические свойства алюминатных растворов

Важную роль в изучении алюминатных растворов играет физико-химический анализ, основанный на построении температурных и концентрационных зависимостей их термодинамических (энергия Гиббса смешения и энтальпия смешения, теплоемкость, плотность) и других (показатель преломления, вязкости) физико-химических свойств. Полученные экспериментальные данные являются основой построения термодинамических моделей алюминатных растворов. В качестве термодинамической модели в большинстве представленных в литературе работ использована модель Питцера для концентрированных растворов электролитов [40]; алюминатные растворы рассматриваются как тройная система NaOH- $NaAl(OH)_4 - H_2O.$ 

В работах [41–59] представлены результаты экспериментального изучения интегральных и парциальных свойств алюминатных растворов. Определен стандартный парциальный молярный объем иона  $Al(OH)_4^-$  (aq) в бесконечно разбавленном водном растворе при температуре 25 °C [41], а также стандартная молярная энтальпия и стандартная молярная энергия Гиббса образования иона  $Al(OH)_4^-$  (aq) в бесконечно разбавленном водном растворе в интервале температур 0–160 °C [42–43].

Определены значения вязкости, плотности, коэффициента преломления растворов алюмината натрия ([Al]  $\leq$  4,38 моль/л, [NaOH]  $\leq$  6 моль/л, 1,37  $\leq$  [NaOH]/[Al]  $\leq$  26,67) при температуре 22– 75 °C [44].

Определены значения вязкости и плотности растворов алюмината натрия ([NaOH]  $\leq$  13,6 моль/кг H<sub>2</sub>O и [Al(III)] / [Na<sup>+</sup>]  $\leq$  0,6) при 25 °C для серий растворов с одинаковой ионной силой [45].

Определены кажущаяся молярная теплоемкость и кажущийся молярный объем концентрированных растворов алюмината натрия при температуре от 10 до 55 °C.

На основании полученных данных определены параметры модели Питцера, позволившие рассчитать стандартную парциальную молярную теплоемкость и стандартный парциальный молярный объем для иона Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> (aq) в исследованном интервале температур [46].

Измерена кажущаяся молярная теплоемкость растворов алюмината натрия при температуре 323,15–523,15 К, общей моляльности растворов в диапазоне 0–1,7 моль/кг H<sub>2</sub>O и давлении 2,0–4,7 МПа [47].

Измерены изобарная удельная теплоемкость (Дж/г·К) и кажущаяся молярная теплоемкость (Дж/моль·К) растворов алюмината натрия (0,4  $\leq$  [NaOH]  $\leq$  6,0 моль/кг H<sub>2</sub>O; 0,1  $\leq$  [Al]  $\leq$  3,0 моль/кг H<sub>2</sub>O; 0  $\leq$  [Al]/[NaOH]  $\leq$  1,5) при общей суммарной ионной силе (I) в диапазоне 1  $\leq$  I  $\leq$  6 моль/кг H<sub>2</sub>O при 298,15 К [48].

Изопиестическим методом проведено определение осмотических коэффициентов для системы NaOH–NaAl(OH)<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O с общей моляльной концентрацией 0,05  $\leq$  [NaOH]  $\leq$  12 моль/кг H<sub>2</sub>O ([NaOH]/[Al] = 1,64–5,53) при 313,2 К [49]. На основании полученных данных определены параметры модели Питцера, позволившие рассчитать среднеионные коэффициенты активности NaOH и NaAl(OH)<sub>4</sub>, а также активность H<sub>2</sub>O для системы NaOH–NaAl(OH)<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O в исследованном интервале [NaOH] и [NaOH]/[Al].

Проведены изопиестические измерения растворов алюмината натрия при 323,15 и 373,15 К, определены осмотические коэффициенты для системы NaOH–NaAl(OH)<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O. Показано, что эта система подчиняется правилу Здановского [50]. Определена плотность растворов алюмината натрия [51] и значения кажущейся молярной теплоемкости [52] при общей суммарной ионной силе  $1 \le I \le 6$  моль/кг H<sub>2</sub>O и концентрации алюмината натрия в диапазоне от 0,1 до 2,4 моль/кг H<sub>2</sub>O в интервале температур 323–573 К и давлении 10 МПа.

В работе [53] плотность растворов алюмината натрия измеряли в изомоляльных сериях при общей суммарной ионной силе в диапазоне  $1 \le I \le 6$  моль/кг H<sub>2</sub>O и при соотношении концентраций  $0 \le [A1]/[NaOH] \le 0,6$  в диапазоне температур 50 °C  $\le T \le 90$  °C [53].

В работе [54] для прогнозирования плотности системы NaOH–NaAl(OH)<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O использована модель Лалиберте–Купера [55]. В работе [54] также рассчитаны параметры модели Лалиберте–Купера, позволяющие предсказывать с удовлетворительной точностью плотность растворов алюмината натрия в диапазоне температур 25 °C  $\leq T \leq$  90 °C; при этом массовая доля компонентов системы изменяется в следующих пределах: массовая доля NaOH от 0,0039 до 0,3534, массовая доля NaAl(OH)<sub>4</sub> от 0,0014 до 0,2793, массовая доля H<sub>2</sub>O от 0,4858 до 0,9944. На основании имеющихся литературных данных о термодинамических свойствах растворов алюмината натрия в работах [56–59] предложена термодинамическая модель жидкой фазы в системе NaOH–NaAl(OH)<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O. В качестве термодинамической модели растворов в изучаемой системе использована модель Питцера. В [56–59] определены параметры модели Питцера, позволяющие рассчитать парциальные и интегральные свойства растворов в системе NaOH–NaAl(OH)<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O в шкале моляльных концентраций.

Ввиду большого технологического значения алюминатных растворов, неоднократно проводили экспериментальные исследования растворимости гидроокиси алюминия в едком натре в зависимости от концентрации компонентов и температуры [60-63]. Однако несмотря на то, что изучению изотерм растворимости гидроокиси алюминия в едком натре посвящено много работ, это исследование до сих пор нельзя считать законченным. В относительно недавних работах [64-67] построены изотермы растворимости гидроксида алюминия в едком натре для температур 30, 95, 110, 130, 150 и 180 °С, уточнены составы твердых фаз, находящихся в равновесии с соответствующими насыщенными алюминатными растворами.

Авторы работ [64–67] использовали традиционная форма представления состава алюминатных растворов: произведен пересчет концентраций (в массовых долях или процентах) компонентов алюминатного раствора (щелочи и гидроксида алюминия) на оксиды Na<sub>2</sub>O и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [60]. Таким образом, в работах [64–67] рассмотрены диаграммы состояния тройной системы Na<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O.

В [64-67] для отображения состава системы Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O применяли первый способ Розебома – состав тройной системы изображен с помощью равнобедренного прямоугольного треугольника [68]. Вершина прямого угла соответствует чистому растворителю (H<sub>2</sub>O), по катетам треугольника отложены значения концентрации Na<sub>2</sub>O (ось абсцисс) и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ось ординат). Площадь диаграммы растворимости, ограниченная кривыми растворимости и соединительными прямыми (коннодами) разбивается на ряд полей; каждое поле соответствует составу смесей, отвечающих сосуществованию определенных фаз. На диаграмме растворимости в [64-67] представлен не весь треугольник Розебома, вычерчен лишь так называемый «водный угол», т.е. угол треугольника, вершина которого является фигуративной точкой H<sub>2</sub>O.



Рис. 1. Диаграмма растворимости системы Na<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O для 30 °C: a – общий вид диаграммы растворимости системы Na<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O для 30 °C;  $\delta$  – фрагмент диаграммы растворимости системы Na<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O для 30 °C в области с высоким содержанием Na<sub>2</sub>O

В работе [64] изучены фазовые равновесия в системе  $Na_2O-Al_2O_3-H_2O$  для 30 °C в области с высоким содержанием  $Na_2O$ . Диаграмма растворимости системы  $Na_2O-Al_2O_3-H_2O$  для 30 °C представлена на рис. 1, *а*.

При данных условиях в системе в качестве твердых фаз кристаллизуются гиббсит  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$  ( $Al(OH)_3$ ) (фигуративная точка A), гидроалюминаты натрия  $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2,5H_2O$  (фигуративная точка B) и  $4Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 12H_2O$  (фигуративная точка C), а также моногидрат едкого натра  $NaOH \cdot H_2O$  ( $Na_2O \cdot 3H_2O$ ) (фигуративная точка D). Кривая растворимости KJFG (об-

ласть с высоким содержанием Na<sub>2</sub>O) на изотерме тройной системы состоит из ветвей KJ, JF, FG, пересекающихся в инвариантных точках K, J, F, соответствующих сосуществованию трех фаз. Составы фаз в инвариантных точках представлены в таблице. Точка G на оси абсцисс (рис. 1,  $\delta$ ) показывает растворимость NaOH·H<sub>2</sub>O в чистой воде при 30 °C, которая составляет 42,10 мас.% Na<sub>2</sub>O в системе NaOH–H<sub>2</sub>O [69]. Ветви кривой растворимости KJ, JF (рис. 1, *a*), FG (рис. 1,  $\delta$ ) отображают составы насыщенных растворов, находящихся в равновесии соответственно с твердыми фазами Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O3·2,5H<sub>2</sub>O

Температура, °С	Инвариантная точка*	Состав равновесной жидкой фазы		D
		Na <sub>2</sub> O масс. %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> масс. %	гавновесные твердые фазы
30	К	21,02	19,01	$Al_2O_3 \cdot 3H_2O + Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2,5H_2O$
	J	37,46	0,82	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2,5H_2O + 4Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 12H_2O$
	F	41,23	0,25	$4\mathrm{Na}_{2}\mathrm{O}\cdot\mathrm{Al}_{2}\mathrm{O}_{3}\cdot12\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}+\mathrm{Na}_{2}\mathrm{O}\cdot3\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}~(\mathrm{NaOH}\cdot\mathrm{H}_{2}\mathrm{O})$
95	K	20,93	27,21	$Al_2O_3 \cdot 3H_2O + Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2,5H_2O$
	J	42,12	2,10	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2,5H_2O + 4Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 12H_2O$
	Ι	51,27	0,31	$4\mathrm{Na}_{2}\mathrm{O}{\cdot}\mathrm{Al}_{2}\mathrm{O}_{3}{\cdot}12\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}+6\mathrm{Na}_{2}\mathrm{O}{\cdot}\mathrm{Al}_{2}\mathrm{O}_{3}{\cdot}12\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}$
	F	59,70	0,11	$6\mathrm{Na}_{2}\mathrm{O}{\cdot}\mathrm{Al}_{2}\mathrm{O}_{3}{\cdot}12\mathrm{H}_{2}\mathrm{O} + \mathrm{Na}_{2}\mathrm{O}{\cdot}\mathrm{H}_{2}\mathrm{O} \text{ (NaOH)}$
110	K	23,72	29,37	$Al_2O_3 \cdot 3H_2O + Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2,5H_2O$
	J	55,23	0,46	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2,5H_2O + 6Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 12H_2O$
	F	60,80	0,20	$6\mathrm{Na}_{2}\mathrm{O}{\cdot}\mathrm{Al}_{2}\mathrm{O}_{3}{\cdot}12\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}+\mathrm{Na}_{2}\mathrm{O}{\cdot}\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}~(\mathrm{NaOH})$
130	К	22,54	29,43	$Al_2O_3$ · $H_2O$ + $Na_2O$ · $Al_2O_3$ ·2,5 $H_2O$
	Е	37,71	7,48	Na <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2,5H <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	F	61,45	0,38	$Na_2O \cdot Al_2O_3 + Na_2O \cdot H_2O$ (NaOH)
150	К	24,05	33,58	$Al_2O_3$ · $H_2O$ + $Na_2O$ · $Al_2O_3$ ·2,5 $H_2O$
	Е	33,78	15,97	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2,5H_2O + Na_2O \cdot Al_2O_3$
	F	61,56	0,43	$Na_2O \cdot Al_2O_3 + Na_2O \cdot H_2O$ (NaOH)
180	K	25,09	35,86	$Al_2O_3 \cdot H_2O + Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2,5H_2O$
	Е	30,82	25,82	Na <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2,5H <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	F	61,96	0,12	$Na_2O \cdot Al_2O_3 + Na_2O \cdot H_2O$ (NaOH)

Инвариантные точки системы Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O

\*Положения инвариантных точек при температуре 30, 95, 110, 130, 150 и 180 °С указаны на рис. 1, 3-5.

(точка В), 4Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·12H<sub>2</sub>O (точка С), Na<sub>2</sub>O·3H<sub>2</sub>O (NaOH·H<sub>2</sub>O) (точка D).

Области ABKA, BCJB, CDFC представляют собой трехфазные области сосуществования соответственно:  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$  (Al(OH)<sub>3</sub>) (точка A),  $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2, 5H_2O$  (точка B) и насыщенного раствора относительно этих твердых фаз (точка K);  $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2, 5H_2O$  (точка B),  $4Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 12H_2O$ (точка C) и насыщенного раствора относительно этих твердых фаз (точка J);  $4Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 12H_2O$ (точка C),  $Na_2O \cdot 3H_2O$  (NaOH·H<sub>2</sub>O) (точка D) и насыщенного раствора относительно этих твердых фаз (точка F). Область выше линии ABCD отвечает полностью закристаллизовавшейся системе, а область ниже линии KJFG отвечает существованию ненасыщенных алюминатных растворов.

На рис. 2 сравниваются кривые растворимости для 30 °С в области с высоким содержанием Na<sub>2</sub>O, полученные в ранней работе [70] и в работе [64], где повторно исследована диаграмма растворимости системы Na<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O для 30 °С. В работе [64] уточнен равновесный состав алюминатного раствора в инвариантной точке К (таблица), который составляет 21,02 мас.% Na<sub>2</sub>O и 19,01 мас.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в отличие от ранее приведенного в [70] состава (21,95 мас.% Na<sub>2</sub>O и 25,59 мас.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Диаграмма растворимости системы  $Na_2O-Al_2O_3-H_2O$  для 95 °C [65] представлена на рис. 3. При данных условиях в системе в качестве твердых фаз кристаллизуются гиббсит  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ (Al(OH)<sub>3</sub>) (фигуративная точка A), гидроалюминаты натрия  $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2,5H_2O$  (фигуративная точка B),  $4Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 12H_2O$  (фигуративная точка C) и  $6Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 12H_2O$  (фигуративная точка D), а также  $Na_2O \cdot H_2O$  (NaOH) (фигуративная точка E). Соответственно, кривая растворимости OKJIFG на изотерме тройной системы распадается на пять ветвей (по числу твердых фаз в системе). Кривая растворимости OKJIFG состоит из ветвей OK, KJ, JI, IF, FG, пересекающихся в инвариантных точках K, J, I, F, соответствующих сосуществованию трех фаз. Составы фаз в инвариантных точках представлены в таблице.

Точка О на оси ординат диаграммы указывает на растворимость Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O (Al(OH)<sub>3</sub>) в чистой воде (некоторые сведения о растворимости гиббсита в воде и разбавленных растворах электролитов представлены в [71-72]) при 95 °C, а точка G на оси абсцисс показывает растворимость Na<sub>2</sub>O·H<sub>2</sub>O (NaOH) в чистой воде при 95 °C, которая составляет 59,58 мас.% Na<sub>2</sub>O в системе NaOH-H<sub>2</sub>O. Ветви кривой растворимости OK, KJ, JI, IF, FG (к сожалению, масштаб диаграмм растворимости, приведенных в [65-67] и изображенных на рис. 3-5, не позволяет наглядно воспроизвести ветвь FG) отображают составы насыщенных растворов, находящихся в равновесии соответственно с твердыми фазами Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O (точка A), Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2,5H<sub>2</sub>O (точка В), 4Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·12H<sub>2</sub>O (точка С), 6Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·12H<sub>2</sub>O (точка D) и Na<sub>2</sub>O·H<sub>2</sub>O (NaOH) (точка E).

Области АВКА, ВСЈВ, CDIC, DEFD представляют собой трехфазные области сосуще-



Рис. 2. Сравнение кривых растворимости для 30 °С в области с высоким содержанием Na<sub>2</sub>O, полученных в работах: *1* – [64]; *2* – [70]



Рис. 3. Диаграмма растворимости системы Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O для 95 °C

ствования соответственно:  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$  (точка A),  $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2,5H_2O$  (точка B) и насыщенного раствора относительно обеих твердых фаз (точка K);  $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2,5H_2O$  (точка B),  $4Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 12H_2O$  (точка C) и насыщенного раствора относительно этих твердых фаз (точка J);  $4Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 12H_2O$  (точка C),  $6Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 12H_2O$  (точка D) и насыщенного раствора относительно этих твердых фаз (точка I);  $6Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 12H_2O$  (точка D),  $Na_2O \cdot H_2O$  (NaOH) и насыщенного раствора относительно этих твердых фаз (точка I);  $6Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 12H_2O$  (точка D),  $Na_2O \cdot H_2O$  (NaOH) и насыщенного раствора относительно зих твердых фаз (точка F). Область выше линии ABCDE отвечает полностью закристаллизовавшейся системе, а область ниже линии OKJIFG отвечает существованию в системе ненасыщенных алюминатных растворов.

Диаграмма растворимости системы Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O для 110 °C [65] представлена на рис. 4. При данных условиях в системе в качестве твердых фаз кристаллизуются гиббсит Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O (Al(OH)<sub>3</sub>) (фигуративная точка А), гидроалюминаты натрия Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2,5H<sub>2</sub>O (фигуративная точка В) и 6Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·12H<sub>2</sub>O (фигуративная точка D), а также Na<sub>2</sub>O·H<sub>2</sub>O(NaOH) (фигуративная точка Е). Соответственно, кривая растворимости ОКЈFG на изотерме тройной системы распадается на четыре ветви (по числу твердых фаз в системе). Кривая растворимости OKJFG состоит из ветвей ОК, КЈ, ЈҒ, FG, пересекающихся в инвариантных точках K, J, F, соответствующих сосуществованию трех фаз. Составы фаз в инвариантных точках представлены в таблице.

Точка О на оси ординат диаграммы указывает на растворимость  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$  ( $Al(OH)_3$ ) в чистой воде при температуре 110 °С, а точка G на оси абсцисс показывает растворимость Na<sub>2</sub>O·H<sub>2</sub>O (NaOH) в чистой воде при 110 °C, которая составляет 60,62 мас.% Na<sub>2</sub>O в системе NaOH-H<sub>2</sub>O. Ветви кривой растворимости ОК, КЈ, ЈF, FG отображают состав насыщенных растворов, находящихся в равновесии соответственно с твердыми фазами Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O (точка A), Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2,5H<sub>2</sub>O (точка В), 6Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·12H<sub>2</sub>O (точка D), Na<sub>2</sub>O·H<sub>2</sub>O (NaOH) (точка Е). Области ABKA, BDJB, DEFD представляют собой трехфазные области сосуществования соответственно: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O (точка A), Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2,5H<sub>2</sub>O (точка В) и насыщенного раствора относительно этих твердых фаз (точка К); Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2,5H<sub>2</sub>O (точка В), 6Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·12H<sub>2</sub>O (точка D) и насыщенного раствора относительно этих твердых фаз (точка J); 6Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·12H<sub>2</sub>O (точка D), Na<sub>2</sub>O·H<sub>2</sub>O(NaOH) (точка E) и насыщенного раствора относительно этих твердых фаз (точка F). Область выше линии ABDE отвечает полностью закристаллизовавшейся системе, а область ниже линии OKJFG отвечает существованию в системе ненасыщенных алюминатных растворов.

Диаграммы растворимости системы  $Na_2O-Al_2O_3-H_2O$  для 130, 150 и 180 °C [66–67] представлены на рис. 5. При данных условиях в системе в качестве твердых фаз кристаллизуются бемит  $Al_2O_3$ · $H_2O$  (AlOOH) (фигуративная точка A), гидроалюминат натрия  $Na_2O$ · $Al_2O_3$ ·2,5 $H_2O$ (фигуративная точка B), безводный алюминат натрия  $Na_2O$ · $Al_2O_3$  (NaAlO<sub>2</sub>) (фигуративная точка C), а также  $Na_2O$ · $H_2O$  (NaOH) (фигуративная точка D). Соответственно, кривая растворимости OKEFG на изотерме тройной



Рис. 4. Диаграмма растворимости системы Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O для 110 °C

системы распадается на четыре ветви (по числу твердых фаз в системе). Кривая растворимости ОКЕГG состоит из ветвей ОК, КЕ, ЕГ, FG, пересекающихся в инвариантных точках К, Е, F, соответствующих сосуществованию трех фаз. Составы фаз в инвариантных точках представлены в таблице.

Точка О на оси ординат диаграммы представляет растворимость  $Al_2O_3 \cdot H_2O$  (AlOOH) в чистой воде при данной температуре (некоторые сведения о растворимости бемита в воде и разбавленных растворах электролитов представлены в [73–75]), а точка G на оси абсцисс показывает растворимость  $Na_2O \cdot H_2O$  (NaOH) в чистой воде, которая составляет 61,42 мас.%  $Na_2O$  при 130 °C, 62,38 мас.%  $Na_2O$  при 150 °C и 64,00 мас.%  $Na_2O$  при 180 °C в системе  $NaOH-H_2O$ .

Ветви кривой растворимости OK, KE, EF, FG отображают состав насыщенных растворов, находящихся в равновесии соответственно с твердыми фазами  $Al_2O_3$ · $H_2O$  (AlOOH) (точка A),  $Na_2O$ · $Al_2O_3$ ·2,5 $H_2O$  (точка B),  $Na_2O$ · $Al_2O_3$  (точка C),  $Na_2O$ · $H_2O$  (NaOH) (точка D).

Области ABKA, BCEB, CDFC представляют собой трехфазные области сосуществования соответственно:  $Al_2O_3 \cdot H_2O$  (AlOOH) (точка A),  $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2,5H_2O$  (точка B) и насыщенного раствора относительно этих твердых фаз (точка K);  $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2,5H_2O$  (точка B),  $Na_2O \cdot Al_2O_3$  (точка C) и насыщенного раствора относительно этих твердых фаз (точка C), и насыщенного раствора относительно этих твердых фаз (точка C),  $Na_2O \cdot Al_2O$  (NaOH) (точка D) и насыщенного раствора относительно этих твердых фаз (точка F). Область выше линии ABCD отвечает полностью закристаллизовавшейся системе, а область ниже

линии OKEFG отвечает существованию в системе ненасыщенных алюминатных растворов.

Данные, представленные на рис. 5, свидетельствуют о том, что при увеличении температуры уменьшается длина ветви кривой растворимости КЕ, отображающей состав насыщенных растворов, которые находятся в равновесии с Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>·2,5H<sub>2</sub>O (точка B), соответственно, увеличивается длина ветви кривой растворимости EF, отображающей состав насыщенных растворов, которые находятся в равновесии с Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (точка С). Этот факт, по мнению авторов [67], указывает на то, что в концентрированных щелочных растворах при увеличении температуры содержание гидроалюмината натрия в осадке уменьшается и безводный алюминат натрия Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (NaAlO<sub>2</sub>) становится доминирующей твердой фазой.

На рис. 6 приведены четыре изотермы системы Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O для 95, 130, 150 и 180 °C. Характерна форма изотерм – кривые имеют острый максимум, значение которого показывает максимальную концентрацию A1<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в равновесном растворе. Из рис. 6 видно, что с повышением температуры высота максимума изотерм возрастает, другими словами, с повышением температуры могут быть получены равновесные растворы с более высокой максимальной концентрацией А1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. С увеличением температуры максимум изотерм смещается в сторону увеличения концентрации Na<sub>2</sub>O. Следовательно, для получения растворов с максимальным содержанием A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub> надо одновременно с повышением температуры увеличивать и концентрацию Na<sub>2</sub>O.



Рис. 5. Диаграммы растворимости системы Na2O–Al2O3–H2O для температуры, °C:  $a-130;\, \delta-150;\, e-180$ 



Рис. 6. Диаграммы растворимости системы Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O при температуре, °C [57-60]: *I* - 95, *2* - 110, *3* - 130, *4* - 150, *5* - 180

Необходимо отметить, что сведения о трансформации изотермы растворимости системы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O при увеличении температуры, полученные в [64-67], хорошо со-

гласуются с результатами, представленными ранее в [60–61].

Конфликта интересов нет. Дополнительных материалов нет.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Абрамов В.Я., Стельмакова Г.Д., Николаев И.В. Физико-химические основы комплексной переработки алюминиевого сырья (щелочные методы). М., 1985.
- Проблемы ядерного наследия и пути их решения / Под общ. ред. Е.В. Евстратова, А.М. Агапова, Н.П. Лаверова, Л.А. Большова, И.И. Линге. М., 2012. Т. 1.
- Johnston C.F., Agnew S.F., Schoonover J.R., Kenney J.W., Page B., Osborn J., Corbin R. // Environmental science and technology. 2002. Vol. 36. N 11. P. 2451.
- 4. Königsberger E., Hefter G., May P.M. // Cambridge, 2007.
- Reynolds J.G., McCoskey J.K., Herting D.L. // Industrial and Engineering Chemistry Research. 2016. Vol. 55. N 19. P. 5465.
- 6. *Sipos P.* // J. Molecular Liquids. 2009. Vol. 146. N 1–2. P. 1.
- Логинова И.В., Шопперт А.А., Рогожников Д.А., Кырчиков А.В. Производство глинозема и экономические расчеты в цветной металлургии: учебное пособие. Екатеринбург, 2016.
- Еремин Н.И., Волохов Ю.А., Миронов В.Е. // Усп. хим. 1974. Т. 43. № 2. С. 224.
- 9. Moolenaar R.J., Evans J.C., McKeever L.D. // J. Physical Chemistry. 1970. Vol. 74. N 20. P. 3629.
- Ma S., Zheng S., Xu H., Zhang Y. // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2007. Vol. 17. N 4. P. 853.
- 11. Sipos P., Schibeci M., Peintler G., May P., Hefter G. // Dalton Transactions. 2006. N 15. P. 1858.

- 12. *Sipos P., May P., Hefter G. //* Dalton Transactions. 2006. N 2, P. 368.
- 13. Sipos P., Hefter G., May P. // Talanta. 2006. Vol. 70. N 4. P. 761.
- Watling H., Fleming S., Bronswijk W., Rohl A. // J. the Chemical Society, Dalton Transactions. 1998. N 23. P. 3911.
- Chen Y., Feng Q., Liu K., Chen Y., Zhang G. // Chemical Physics Letters. 2006. Vol. 422. N 4–6, P. 406.
- Rudolph W.W., Hefter G.T. // Analytical Methods. 2009. Vol. 1. N 2. P. 132.
- 17. Sipos P., Capewell S.G., May P.M., Hefter G., Laurenczy G., Lukács F., Roulet R. // J. Chemical Society, Dalton Transactions. 1998. N 18. P. 3007.
- Li X., Wang D., Zhou Q., Liu G., Peng Z. // Hydrometallurgy. 2011. Vol. 106. N 1–2. P. 93.
- Radnai T., May P., Hefter G., Sipos P. // J. Physical Chemistry A. 1998. Vol. 102. N 40. P. 7841.
- 20. *Perry C., Shafran K.* //J. Inorganic Biochemistry. 2001. Vol. 87. N 1–2. P. 115.
- Li J., Prestidge C.A., Addai-Mensah J. // J. Colloid and Interface Science. 2000. Vol. 224. N 2. P. 317.
- 22. Soar T., Counter J., Gerson A. // Langmuir. 2000. Vol. 16. N 11. P. 4784.
- 23. Li H., Addai-Mensah J., Thomas J.C., Gerson A.R. // Col-

loids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2003. Vol. 223. N 1–3. P. 83.

- 24. Buchner R., Hefter G., May P.M., Sipos P. // J. Physical Chemistry B. 1999. Vol. 103. N 50. P. 11186.
- 25. Buchner R., Sipos P., Hefter G., May P.M. // J. Physical Chemistry A. 2002. Vol. 106. N 28. P. 6527.
- Barcza L., Palfalvi-Rozsahegyi M. // Materials Chemistry and Physics. 1989. Vol. 21. N 4. P. 345.
- 27. Sipos P., Hefter G., May P.M. // Australian J. Chemistry. 1998. Vol. 51. N 6. P. 445.
- Buvari-Barcza A., Rozsahegyi M., Barcza L. // J. Materials Chemistry. 1998. Vol. 8. N 2. P. 451.
- 29. Addai-Mensah J., Li J., Prestidge C.A. // Asia-Pacific J. Chemical Engineering. 2002. Vol. 10. N 5–6. P. 553.
- Addai-Mensah J., Li J., Prestidge C.A. // Asia-Pacific J. Chemical Engineering. 2002. Vol. 10. N 5–6. P. 539.
- Diakonov I., Pokrovski G., Schott J., Castet S., Gout R. // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1996. Vol. 60. N 2. P. 197–211.
- Лукомский Ю.Я., Гамбург Ю.Д. Физикохимические основы электрохимии: учебное пособие. Долгопрудный, 2013.
- Megyes T., Bálint S., Grósz T., Radnai T., Bakó I., Sipos P. // J. Chemical Physics. 2008. Vol. 128. N 4. P. (044501-1)–(044501-12).
- 34. *Moskovits M., Michaelian K.H.* // J. the American Chemical Society. 1980. Vol. 102. N 7. P. 2209.
- 35. Мюнд Л.А., Сизяков В.М., Хрипун М.К., Макаров А.А. // Журн. общей химии. 1995. Т. 65. N 6. С. 911.
- 36. Мюнд Л.А., Сизяков В.М., Бурков К.А., Захаржевская В.О., Борзенко О.А. // Журн. прикладной химии. 1995. Т. 68. N 12. С. 1964.
- 37. Bottero J.Y., Cases J.M., Flessinger F., Polrier J.E. // J. Physical Chemistry. 1980. Vol. 84. N 22. P. 2933.
- Bottero J.Y., Axelos M., Tchoubar D., Cases J.M., Fripiat J.J., Flessinger F. // J. Colloid and Interface Science. 1987. Vol. 117. N 1. P. 47.
- 39. Fournier A.C., Shafran K.L., Perry C.C. // Analytica Chimica Acta. 2008. Vol. 607. N 1. P. 61.
- Pitzer K.S. // Activity Coefficients in Electrolyte Solutions. Second ed. 1991. P. 75.
- 41. Sanjuan B., Michard G. // J. Chemical and Engineering Data. 1988. Vol. 33. N 2. P. 78.
- 42. Chen Q., Xu Y., Hepler L.G. // Canadian J. Chemistry. 1991. Vol. 69. N 11. P. 1685.
- 43. Zeng W., Chen Q., Chen X. // J. Chemical Thermodynamics. 1994. Vol. 26. N 2. P. 205.
- 44. *Li J., Prestidge C.A., Addai-Mensah J.* // J. Chemical and Engineering Data. 2000. Vol. 45. N 4. P. 665.
- 45. Sipos P., Stanley A., Bevis S., Hefter G., May P.M. // J. Chemical and Engineering Data. 2001. Vol. 46. N 3. P. 657.
- 46. Hovey J.K., Hepler L.G. // J. Physical Chemistry. 1988. Vol. 92. N 5. P. 1323.
- Caiani P., Conti G., Gianni P., Matteoli E. // J. Solution Chemistry. 1989. Vol. 18. N 5. P. 447.
- Magalhães M.C.F., Königsberger E., May P.M., Hefter G. // J. Chemical and Engineering Data. 2002. Vol. 47. N 4. P. 960.
- 49. Zhou J., Chen Q.Y., Li J., Yin Z.L., Zhou X., Zhang P.M. // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2003. Vol. 67. N 18. P. 3459.

- 50. Königsberger E., Königsberger L., Hefter G., May P.M. // J. Solution Chemistry. 2007. Vol. 36. N 11–12. P. 1619.
- Schrödle S., Königsberger E., May P.M., Hefter G. // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2010. Vol. 74. N 8. P. 2368.
- 52. Hnědkovský L., Königsberger E., Königsberger L., Cibulka I., Schrödle S., May P.M., Hefter G. // J. Chemical & Engineering Data. 2010. Vol. 55. N 3. P. 1173.
- 53. Königsberger E, Bevis S., Hefter G., May P.M. // J. Chemical and Engineering Data. 2005. Vol. 50. N 4. P. 1270.
- 54. *Reynolds J.G., Carter R. //* Hydrometallurgy. 2007. Vol. 89. N 3–4. P. 233.
- 55. Laliberte M., Cooper W.E. // J. Chemical and Engineering Data. 2004. Vol. 49. N 5. P. 1141.
- 56. Königsberger E., Eriksson G., May P.M., Hefter G. // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2005. Vol. 44. N 15. P. 5805.
- 57. Königsberger E., May P.M., Hefter G. // Monatshefte für Chemie. 2006. Vol. 137. N 9. P. 1139.
- Königsberger E., Hefter G., May P.M. Solubility of Solids in Bayer Liquors. // Letcher T.M. (Ed.). Development and Applications in Solubility. Cambridge, 2007. P. 236.
- 59. Li X., Yan L., Zhou Q., Liu G., Peng Z. // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2012. Vol. 22, N 2. P. 447.
- 60. Лайнер А.И., Еремин Н.И., Лайнер Ю.А., Певзнер И.З. Производство глинозема // М., 1978.
- 61. Rayzman V., Filipovich I., Nisse L., Vlasenko Y. // J. The Minerals. Metals & Materials Society. 1998. Vol. 50. N 11. P. 32.
- 62. Apps J.A., Neil1 J.M. Solubilities of Aluminum Hydroxides and Oxyhydroxides in Alkaline Solutions // Melchior D.C., Bassett R.L. (Ed.). Chemical Modeling of Aqueous Systems II. Washington, 1990. P. 414.
- 63. Nortier P., Chagnon P., Lewis A.E. // Chemical Engineering Science. 2011. Vol. 66. N 12. P. 2596.
- 64. *Qiu G., Chen N. //* Canadian Metallurgical Quarterly. 1997. Vol. 36. N 2. P. 111.
- 65. Zhang Yi., Li Y., Zhang Y. // J. Chemical and Engineering Data. 2003. Vol. 48. N 3. P. 617.
- 66. *Ma S., Zheng S., Zhang Yi., Zhang Y. //* J. Chemical and Engineering Data. 2007. Vol. 52. N 1. P. 77.
- 67. Jin W., Zheng S., Du H., Xu H., Wang S., Zhang Y. // J. Chemical & Engineering Data. 2010. Vol. 55. N 7. P. 2470.
- 68. Морачевский А.Г., Кохацкая М.С. Прикладная химическая термодинамика. СПб., 2008.
- 69. Dean J.A. Lange's Handbook of chemistry. 1999. P. 521.
- Fricke R., Jucaitis P. // Zeitschrift f
  ür anorganische und allgemeine Chemie. 1930. B. 191. S. 129.
- 71. Singh S.S. // Soil Science Society of America J. 1974. Vol. 38. N 3. P. 415.
- Wesolowski D.J. // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1992. Vol. 56. N 3. P. 1065.
- Castet S., Dandurand J.-L., Schott J., Gout R. // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1993. Vol. 57. N 20. P. 4869.
- 74. Bourcier W.L., Knauss K.G., Jackson K.J. // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1993. Vol. 57. N 4. P. 747.
- Benezeth P., Palmer D.A., Wesolowski D.J. // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2001. Vol. 65. N 13. P. 2097.

Поступила в редакцию 10.05.2020 Получена после доработки 12.05.2020 Принята к публикации 20.05.2020

## PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF ALUMINATE SOLUTIONS

# K.V. Rotmanov\*, M.N. Smirnov

(JSC "SSC RIAR", e-mail: orip@niiar.ru; DETI MEPhI, Physics and Technology Faculty, Department of Radiochemistry; \*e-mail: kvrotmanov@niiar.ru)

The bibliographic review represents literature data on composition and structure of aluminate ions in solutions with various concentrations of Al(III) and NaOH. The results of investigations of partial and integral properties of aluminate solutions regarded as triple NaOH–NaAl(OH)<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O system are given. Triple Na<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O system phase diagrams for temperatures 30, 95, 110, 130, 150 and 180 °C are presented. Composition of solid phases existing in equilibrium with the appropriate saturated aluminate solutions are specified.

Key words: aluminate solutions, hydroxoforms, phase diagrams.

Сведения об авторах: Ротманов Константин Владиславович – начальник радиохимической лаборатории отделения радионуклидных источников и препаратов АО «Государственный научный центр – Научно-исследовательский институт атомных реакторов», канд. хим. наук, старший преподаватель кафедры радиохимии физико-технического факультета Димитровградского инженерно-технологического института – филиала ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»; Смирнов Максим Николаевич – науч. сотр. радиохимической лаборатории Отделения радионуклидных источников и препаратов АО «Государственный научный центр – Научно-исследовательский институт атомных реакторов», аспирант, ассистент кафедры радиохимии физикотехнического факультета Димитровградского инженерно-технологического института – филиала ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» (mnsmirnov@niiar.ru).