

М. Г. Манвелян и С. А. Асатрян

Взаимодействие некоторых сульфатов с нефелино-сиенитовой породой

Наряду с другими способами переработки глиноземсодержащих пород на окись алюминия (кислотными, щелочными, комбинированными) в течение последних 40—50 лет разрабатывались также сульфатные способы. Сильное развитие алюминиевой промышленности и ограниченность запасов высококачественных бокситов, пригодных для переработки их на глинозем по методу Байера, вызвало необходимость применения новых видов сырья в глиноземной промышленности [1, 2, 3].

В настоящей статье впервые рассматривается взаимодействие нефелиновых сиенитов с некоторыми сульфатами.

При проведении данной работы нами не ставилась задача выяснения вопросов разработки технологии переработки нефелино-сиенитовой породы сульфатными способами на глинозем, а также ее рентабельности. Работа велась с целью выяснения степени извлечения окиси алюминия при обработке нефелиновых сиенитов в определенных условиях некоторыми сульфатами и серной кислотой. Изученные в данной работе нефелиновые сиениты с минералогической точки зрения в основном представляли из себя совокупность калий-натриевых минералов: полевые шпаты до 70%, нефелины до 20% и темноцветные минералы (роговая обманка, биотит и др.) до 10%, а также акцессорные минералы [4]. Химический состав изученной нами разновидности породы приведен в таблице 1.

Таблица 1

SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	Щелочи в виде Na ₂ O	ппп
55,86	22,85	0,69	2,95	2,68	0,09	0,12	11,95	1,89

Из таблицы 1 видно, что порода в основном состоит из кремнекислоты, окиси алюминия и щелочей, сумма которых составляет 90,66%.

Указанная порода содержит некоторые количества фельдшпатоидов, а свободный кварц в ней не имеется. Но содержание фельдшпатоидов в породе сравнительно мало, ввиду чего по своему минералогическому характеру она отличается от пород, легко разлагающихся кислотами.

Действие кислот на измельченную породу не дает высокого извлечения окиси алюминия. Попытки Манвеляна, Галфаяна и Канканяна разложить нефелино-сиенитовую породу путем ее взаимодействия с серной, соляной и азотной кислотами при температуре кипения с применением обратного холодильника не дали извлечения окиси алюминия, имеющего практический интерес; максимальная степень извлечения 35—41% [5]. Канканяном [6] изучалось взаимодействие нефелинового сиенита с сернокислым кальцием с одновременным получением сернистого газа.

Нами изучено взаимодействие нефелинового сиенита с сернокислым аммонием, сернокислым аммонием и серной кислотой и с кислым сернокислым калием. Кроме того, для сравнения при тех же условиях опытов изучалось взаимодействие серной кислоты с породой.

Опыты проводились при различных соотношениях исходных материалов в шихте, различных температурах и продолжительности спекания.

Порода измельчалась до тонины, полностью проходящей через сито в 4900 отв/см².

Для опытов каждый раз бралось 10 г измельченной породы с рассчитанным количеством соответствующего сульфата, шихта перемешивалась, помещалась в фарфоровый тигель и спекалась в тигельной электропечи.

Количество сернокислых солей и серной кислоты для каждого опыта рассчитывалось, исходя из содержания тех окислов в породе, которые могли бы при условиях опытов взаимодействовать с SO_3 и образовывать соответствующие сульфаты ряда окислов: Na_2O , K_2O , CaO , MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 .

Образовавшийся спек по охлаждении взвешивался и подвергался водному выщелачиванию при температурах 88—90° при тщательном перемешивании в течение 10-ти минут.

Раствор отфильтровывался и анализировался на содержание Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 и TiO_2 .

Опыты с сернокислым алюминием

Для возможно полного превращения имеющейся в породе окиси алюминия в воднорастворимую соль—алюминиевые квасцы соотношение компонентов в шихте бралось с таким расчетом, чтобы на один моль Al_2O_3 пришлось 3 и 5 молей $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Взятое количество сернокислого аммония значительно превышало его потребность на образование $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ или $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}(\text{SO}_4)_3$; $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Это делалось для обеспечения максимального перехода Al_2O_3 в сернокислую соль.

Количество породы в каждом опыте составляло 10 г, продолжительность спекания—2 часа, а выщелачиванию подвергались 5 г спека.

Остальные условия и результаты опытов приведены в таблице 2.

Таблица 2

С п е к а н и е					Т. Ж при выщелачи- вании	Выход из породы в %			
отношение в шихте (Al_2O_3):(NH_4) SO_4	кол-во (NH_4) ₂ SO_4 в г	т. спека- ния в °C	вес спека в г	потери в весе шихты в г		Fe_2O_3	TiO_2	SiO_2	Al_2O_3
1:3	9	120—130	19,0	—	1:2	не обнаружено			
1:3	9	200—250	19,0	—	1:2				
1:3	8,9	410—420	13,18	5,72	1:8	80	38,5	1,12	39,5
1:3	8,9	420—440	13,18	5,72	1:2	80	38,5	1,12	39,8
1:3	8,9	440—460	12,74	6,16	1:8	80	38,5	1,12	45,7
1:3	8,9	460—480	12,16	6,74	1:2	80,7	39,6	1,1	47,16
1:3	8,9	500—520	12,04	6,86	1:2	39,4	28,3	0,5	38,05
1:5	14,8	400—420	14,33	10,47	1:2	80,55	39,3	1,1	35,61
1:5	14,8	420—440	13,88	10,92	1:2	80,55	39,3	1,1	35,21

Как видно из таблицы 2, при низких температурах обработанная шихта по весу не изменяется и при ее выщелачивании переход Al_2O_3 в раствор не наблюдается. Повышение температуры выше 400° мало влияет на извлечение Al_2O_3 из породы; максимальный выход 47,16%. При увеличении количества сернокислого аммония в шихте выделение SO_3 увеличивается, однако, как показывают данные таблицы, переход окиси алюминия в растворимую форму понижается; выход Al_2O_3 составляет 35%.

Малую степень извлечения Al_2O_3 можно объяснить как термическим разложением сернокислого аммония, так и его весьма малой реакционной способностью по отношению к алюмосодержащим минералам породы.

Опыты спекания породы с сернокислым аммонием и серной кислотой

С целью выяснения возможности увеличения перехода Al_2O_3 породы в растворимую форму в шихту без уменьшения количества сульфата аммония в ней добавлялась серная кислота. В каждом опыте бралось по 10 г породы, отношение окиси алюминия к сернокислому аммонiu в шихте составило 1:3, а выщелачиванию подвергалось по 5 г спека.

Остальные условия и результаты проведенных опытов приведены в таблице 3.

Таблица 3

С п е к а н и е						Т. Ж при выщелачи- вании	Выход из породы в %			
кол-во (NH_4) ₂ SO_4 в г	кол-во H_2SO_4 в г	продолжи- тельность спекания в ч. сах	т. спека- ния в °C	вес спека в г	потери в весе шихты в г		Fe_2O_3	TiO_2	SiO_2	Al_2O_3
8,9	7	2	235—250	24,43	1,47	1:2	81,35	40,0	1,15	33,51
8,9	7	3	250—280	23,71	2,19	1:2	81,35	40,0	1,15	37,85
8,9	7	3	280—310	21,77	4,13	1:2,5	81,40	40,0	1,15	40,04
8,9	7	3	320—350	17,53	8,37	1:2,5	81,75	40,2	1,12	41,43
8,9	7	3	360—390	16,50	9,40	1:2,5	81,75	40,0	1,12	41,90
8,9	7	3	390—420	15,98	9,92	1:2,5	81,60	40,0	1,13	43,00

Из данных таблицы видно, что при добавке в шихту серной кислоты процесс спекания протекает уже при более низких температурах (200—250°), чем в случае применения только сернокислого аммония (400—420°). Также замечается, что воздействие серной кислоты совместно с сульфатом аммония на породу не увеличивает извлечения Al_2O_3 по сравнению с одним только сульфатом аммония. Хотя повышение температуры влияет несколько на выход Al_2O_3 , но в процессе спекания замечается бурное выделение SO_2 (при температурах 230—280°) и образовавшаяся при температурах 230—250° кашеобразная масса затвердевает. По всей вероятности, наряду с разложением сернокислого аммония часть серной кислоты, термически разлагаясь, уходит из реакционной зоны, вследствие чего не происходит полного взаимодействия серной кислоты и сернокислого аммония с окисью алюминия породы. Из результатов опытов этой серии видно, что выход Al_2O_3 из породы при одновременном применении сернокислого аммония и серной кислоты существенно не увеличивается по сравнению с выходом, получаемым при спекании породы только с сернокислым аммонием.

Опыты с серной кислотой

В шихту вводили серную кислоту (уд. вес 1,84) с 50%-ным избытком от количества, необходимого для связывания имеющихся в породе окислов алюминия.

В опытах бралось 10 и 20 г породы, а выщелачиванию подвергались 5 г спека. Остальные условия и результаты опытов приведены в таблице 4.

Таблица 4

кол-во породы в г	С п е к а н и е					Т. Ж при выщелачи- вании	Выход из породы в %			
	кол-во H_2SO_4 в г	т. спека- ния в °C	продолжи- тельность спекания в часах	вес спека в г	потери веса спека в г		Fe_2O_3	TiO_2	SiO_2	Al_2O_3
20	28	100—150	1,5	45,35	2,65	1:2	83,86	38,6	1,1	42,32
20	28	150—200	1,5	45,35	2,65	1:8	84,0	38,6	1,1	40,62
10	14	200—220	3	21,22	2,78	1:2	84,0	38,6	1,1	39,06
10	14	225—250	3	19,85	4,15	1:2	84,0	38,6	1,1	38,21
10	14	260—300	3	15,56	8,44	1:25	84,0	38,0	1,1	41,03
10	14—18	350—370	3	12,01	12,47	1:2	27,8	35,9	0,6	27,52

Выходы окиси алюминия не превышают 42% и, как видно из таблицы 4, повышение температуры отрицательно влияет на выход.

При более высоких температурах опыты не проводились, так как это привело бы к полной возгонке серной кислоты и к постепенному разложению образовавшихся при более низкой температуре сульфатов.

Опыты с кислым сернокислым калием

При составлении шихты количество $KHSO_4$ бралось с расчетом на полное превращение окислов алюминия, железа и щелочноземельных металлов в сернокислые соли.

Проводились опыты также и с избыточным количеством: в 10% (оп. 4 и 5) и 20% (оп. 6) бисульфата калия. Условия и результаты опытов приведены в таблице 5.

Таблица 5

кол-во поро- ды в %	кол-во KHSO ₄ в %	С п е к а н и е					Т. Ж при вы- щелачивании	Выход из породы в %			
		т. спекания в °С	продолжи- тельность спекания в часах	вес спека в %	потери в песке спека в %	кол-во спека в %		Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃
10	28,1	320—340	2	35,46	2,64	5	1:2	86,08	38,84	1,1	37,69
10	28,1	340—360	3	36,0	2,1	5	1:2	86,08	38,8	1,1	40,36
10	28,1	360—420	2	35,12	2,98	5	1:2	86,08	38,8	1,1	40,29
10	28,15	440—460	2	34,94	3,21	3494	1:2	63,44	81,1	0,4	29,83
10	28,15	500—520	2	34,74	3,41	3471	1:2	72,16	85,0	0,2	29,73
5	15,46	310—360	1	19,35	1,11	5	1:2	69,2	38,6	1,1	38,82
5	15,46	310—360	2	19,21	1,25	5	1:2	89,2	38,6	1,1	39,82
5	16,92	310—360	3	20,73	1,19	5	1:2	89,2	38,6	1,1	39,82

Из таблицы 5 видно, что выход окиси алюминия при различных условиях образования спеков колеблется от 30 до 41%, причем 10% и 20%-ный избыток бисульфата калия на выход окиси алюминия не влияет.

В ы в о д ы

1. Данные проведенных опытов показали, что исследуемые сернокислые соединения, которые вводились в шихту, не имеют существенного влияния на выход глинозема из породы (в проводимых условиях опытов).

2. Глиноземистые минералы нефелино-сиенитовой породы (калий-натрий полевые шпаты) при взаимодействии с сульфатом аммония, серной кислотой, смесью сульфата аммония с серной кислотой, а также с бисульфатом калия частично разлагаются с выделением кремнекислоты, которая остается в свободном состоянии, а щелочи и окись алюминия переходят в сернокислые соли.

При всех опытах, наряду с алюминием и щелочами, в раствор переходит почти всегда одинаковое количество сернокислого железа.

3. В условиях проведенных опытов происходит некоторое разложение (почти в одинаковой степени) полевых шпатов как серной кислотой, так и другими сульфатными соединениями. Нет сомнения, что при взаимодействии исследуемых сернокислых соединений с породой прежде всего в ней происходит полное разложение фельдшпатоидов (нефелина, содалита, анальцима и пр.) на сернокислые соли и свободный кремнезем.

4. Переход окиси алюминия из породы в раствор, несмотря на значительный избыток сульфатов в исходных смесях, не превышает 47,16% (табл. 2).

5. Взятые нами реагенты имеют кислотный характер. В породе, подвергнутой настоящему исследованию, по минералогическому составу доминируют минералы кислого состава (полевые шпаты, около 70%). Этим, возможно, в основном объясняется, что выход окиси алюминия из нефелино-сиенитовой породы сульфатными способами получается очень низкий и, по всей вероятности, сульфатные способы не могут являться приемлемыми для комплексной переработки нефелиновых сиенитов.

Институт химии
Совнархоза АрмССР

Поступило 18 IV 1960

Մ. Գ. Մանվելյան և Ս. Ա. Ասատրյան

ՄԻ ՔԱՆԻ ՍՈՒԼՖԱՏՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՆԵՖԵԼԻՆԱՅԻՆ ՍԻԵՆԻՏԻ ԱՊԱՐԻ ՀԵՏ

Ա մ փ ո փ ո լ յ

Հոդվածում բերված են տվյալներ նեֆելինալին սիննիտ ապարի վրա առնչումի սուլֆատի, ծծմբական թթվի, նրանց խառնուրդների, ինչպես նաև կալիումի բիսուլֆատի ներգործության մասին: Ներգործության աստիճանը որոշված է ապարից լուծուլթ դուրս բերված ալյումինիումի օքսիդի քանակով:

Գարգված է, որ բովախառնուրդում սուլֆատները, անկախ նրանց բնույթից, առանձնապես չեն սզդում ապարից կավահողի դուրս բերման աստիճանի վրա: Կատարված փորձերի պայմաններում բովախառնուրդում սուլֆատների կամ ծծմբական թթվի ավելցուկի դեպքում ալյումինիումի օքսիդի անցումն ապարից լուծուլթ չի անցնում 47,16%-ից:

Հաստատված է, որ ապարում պարունակած դաշտային ապարները մասամբ քայքայվում են, և որ այդ քայքայման աստիճանը կախում չունի վերցրված սուլֆատի բնույթից: Ապարի վրա սուլֆատների, ինչպես նաև ծծմբական թթվի ներգործման դեպքում անջատվում է ազատ սիլիկաթթու, իսկ մետաղական օքսիդները վեր են ածվում ծծմբաթթվական միացությունների:

Ցույց է տրված, որ նեֆելինալին սիննիտների վրա սուլֆատների կամ ծծմբական թթվի ազդեցությամբ բարձր ելքերով ալյումինիումի օքսիդ ստանալ հնարավոր չէ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. М. Гуськов, Цвет. металлы 1, 2 (1945).
2. Г. М. Куперман, А. Э. Легран, Ш. А. Надерейшвили, Труды Тбилисского химического института (1939).
3. Д. Эдварс, Ф. Фрерн, Э. Джеррас, Алюминий и его производство 1. ГНТН, Москва, 1933.
4. Г. П. Багдасарян, Диссертация, Ереван, 1951.
5. М. Г. Манвелян, А. Г. Канкян, Г. Т. Галфая, Отчет химического института Армфана (1942).
6. А. Г. Канкян, Изв. АН АрмССР, ФМЕТ 4 (1945).