

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 553.6:546.621

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НЕФЕЛИНОВОГО
КОНЦЕНТРАТА С РАСТВОРАМИ СОЛЕЙ АЛЮМИНИЯ

II. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОДУКТОВ

Г. А. АРУТЮНЯН и Г. О. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 14 III 1988

Изучены состав и свойства осадков, полученных при взаимодействии нефелинового концентрата с сульфатом алюминия методами химического, кристаллооптического, электроно-микроскопического, рентгенографического, термографического и ИК спектроскопического анализов. Показано, что продукт взаимодействия—легкая фракция представляет собой аморфный неорганический полимер (алюмосиликат), практически не содержащий R_2O и нейтральных включений. Определены скорости осаждения легкой (3—10 $\mu\text{к}$) и тяжелой (100—150 $\mu\text{к}$) фракций, отличающиеся в 100 раз (1,25 и 125 м/ч , соответственно).

Рис. 5, табл. 1, библ. ссылок 5.

В работе [1] нами исследовано взаимодействие нефелинового концентрата с раствором сульфата алюминия, определены оптимальные условия процесса, обеспечивающие максимальное выщелачивание окислов щелочных металлов в виде сульфатов в раствор и получение продукта, необходимого для синтеза коагулянта и наполнителя.

Целью данного исследования являлось изучение состава и свойств осадков, получаемых при взаимодействии нефелинового концентрата с раствором сульфата алюминия, а также возможности их практического разделения.

Исследованию подвергались образцы, высушенные при 100—105°.

а) *Легкая фракция.* Кристаллооптический анализ этой фракции показал, что основная масса представлена зернами аморфного соединения. Они бесформенны, сгруппированы по 2—3 частицы, реже по несколько, размеры их достигают 3—10 $\mu\text{к}$, 5—7% препарата составляет исходный нефелиновый концентрат, выраженный зернами нефелина, размерами 30—100 $\mu\text{к}$. Остальные 93—95% образца составляют легкую фракцию (рис. 1).

Рентгенографические снимки подтвердили аморфность структуры. Дебьеграммы, снятые для легкой фракции, обожженной при 700, 900 и 1200°, показали, что образец, обожженный при 700°, рентгеноаморфен. С 900° начинается кристаллизация и уже при 1200° появляются четкие линии с межплоскостными расстояниями d/n — 3,430; 2,550; 2,210; 1,605; 1,585; 1,415; 1,404 Å, совпадающие с d/n муллита ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$).

На кривой ДТА (рис. 2) дериватограммы наблюдается эффект от 30—300°. В этом интервале температур удаляется основная масса

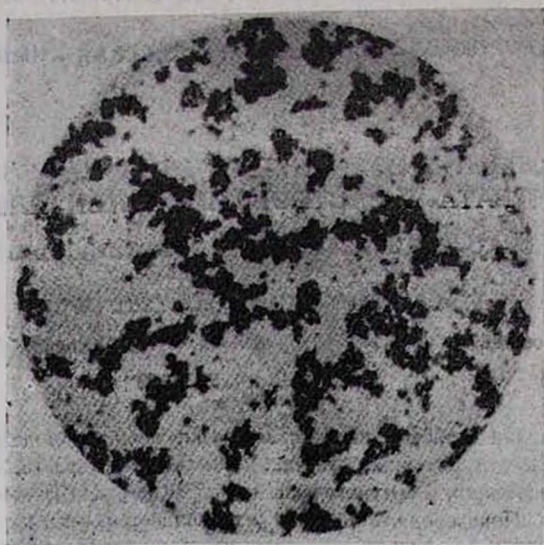


Рис. 1. Микрофотография легкой фракции. Ув. $\times 96$.

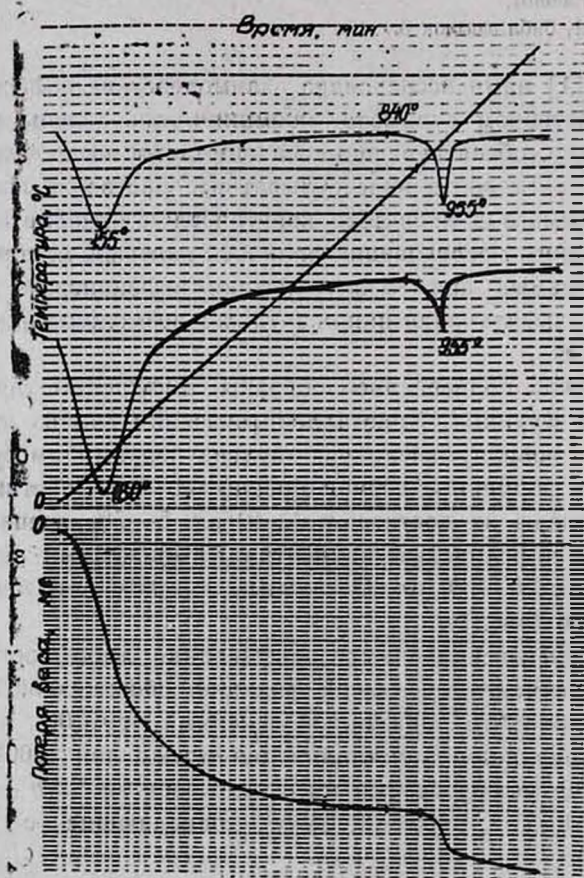


Рис. 2. Дериватограмма легкой фракции.

воды ($\sim 20\%$ от веса образца). При $840\text{--}1160^\circ$ происходит разложение сульфатных фаз. Максимальная скорость наблюдается при 955° , что не совпадает с температурой разложения сульфатов, входящих в образец элементов (Na, K, Al, Fe). Вероятно, здесь происходит разложение сульфата алюминия, устойчивость которого несколько повышена в результате взаимодействия с основным каркасом алюмосиликата. Потеря веса в интервале $840\text{--}1160^\circ$ составляет $\sim 9\%$ от веса образца.

Исходя из данных химического анализа, в легкой фракции содержится $\sim 15\%$ SO_4^{2-} . Сделана попытка извлечь SO_4^{2-} раствором аммиака. Получены удовлетворительные данные, т. е. $\sim 85\%$ SO_4^{2-} связывается с аммиаком в виде сульфата аммония. При нагревании осадка до 900° не замечается термического разложения, т. е. в легкой фракции имеется основной сульфат алюминия, что подтверждается данными ИК спектра, спектр (рис. 3) поглощения нефелина характеризуется полосами в областях 472 , 513 , 582 , 700 , 1000 , 1090 см^{-1} .

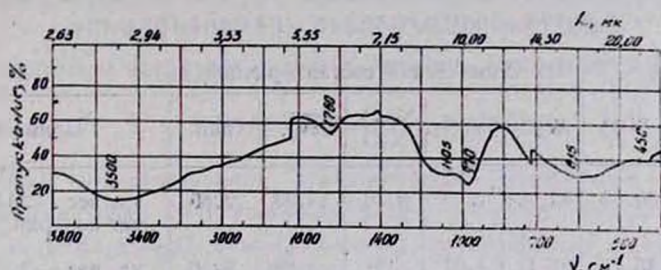


Рис. 3. ИК спектр легкой фракции.

В спектре поглощения легкой фракции диапазон $3400\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ соответствует конституционной воде OH^- , область 1660 см^{-1} — деформационным колебаниям H—OH , полоса поглощения 1105 см^{-1} — колебаниям иона SO_4^{2-} , а 970 см^{-1} — Al—O . В области $500\text{--}400$ и $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ проявляются деформационные колебания —Si—O— [2, 3].

Электронно-микроскопическое исследование показало, что легкая фракция представляет собой рыхлоупакованную губчатую структуру (рис. 4), образованную в основном из агрегатов размером 2500 Å , в ряде случаев достигающих 10000 Å (центр снимка). Каждый из агрегатов состоит из отдельных «сросшихся» и сильно деформированных глобул размером $600\text{--}650\text{ Å}$. Между агрегатами, образующими губчатый скелет, видны поры (светлые участки) размером $600\text{--}1200\text{ Å}$ и поры полости (впадины между агрегатами), лежащие в различных плоскостях ($1000\text{--}1200\text{ Å}$).

б) Тяжелая фракция, включающая в себя темноцветные минералы, в процессе выщелачивания не участвует. Она легко отделяется от легкой фракции. Химический состав приведен в таблице.

Исследован процесс отстаивания нефелинового концентрата, легкой и тяжелой фракций по методике, описанной в работах [4, 5].

В градуированные цилиндры помещают суспензии с определенным Ж:Т (6:1). После интенсивного перемешивания частицы фракций под действием силы тяжести образуют на дне осадок.



Рис. 4. Микрофотография легкой фракции. Увел. $\times 17000$.

Таблица

Химический состав фракций, %

Фракции	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O, K ₂ O	SO ₄ ²⁻	ппп	Примечание
Легкая	30,60	35,70	1,53	0,30	14,90	22,60	уд. вес — 2,170 г/см ³ уд. поверхн. — 7—8 м ² /г
Тяжелая	45,70	27,1	3,57	7,91	3,80	9,10	уд. вес — 2,52 г/см ³

Кривые осаждения суспензии—высота осветленной части как функция времени представлена на рис. 5.

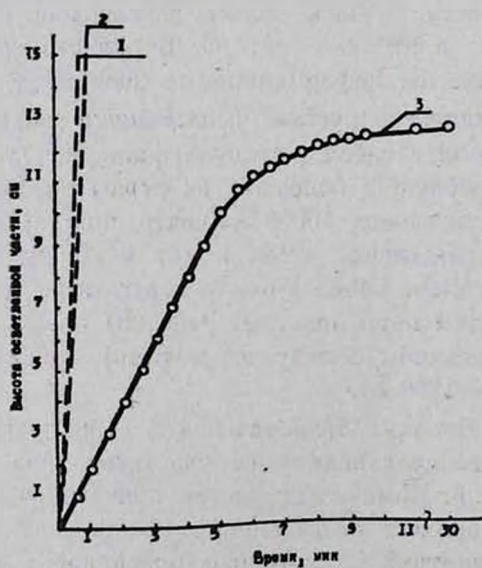


Рис. 5. Кривые осаждения суспензии нефелинового концентрата (кр. 1), тяжелой (кр. 2) и легкой (кр. 3) фракций при соотношении Ж:Т=6:1.

Кривые 1, 2 (пунктир, рис. 5) соответствуют нефелиновому концентрату и тяжелой фракции, показывают высокую скорость осаждения частиц, соответственно равную 101 и 125 м/ч. Кривая 3 (рис. 5), показывающая осветление легкой фракции, имеет прямолинейный участок, соответствующий критическому времени, в течение которого образующийся осадок стремится к наименьшей порозности со скоростью осаждения 1,25 м/ч. Ж:Т легкой фракции в уплотненном слое 1:1, тяжелой и исходной фракций нефелинового концентрата—0,5:1.

Таким образом, на основании проведенных исследований выявлена возможность практического разделения легкой фракции от тяжелой.

По данным кристаллооптического, электронно-микроскопического, рентгенографического, ИК спектроскопического и химического методов анализа показано, что легкая фракция аморфна, состоит из алюмосиликата и основного сульфата алюминия, практически не содержащего R_2O .

ՆԵՖԵԼԻՆԱՅԻՆ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՏԻ ԵՎ ԱԼՅՈՒՄԻՆԻՈՒՄԻ ԱՂԵՐԻ ԼՈՒՄԻՆԵՐԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

II. ՌԵԱԿՏԻԱՅԻ ՎԵՐՋԱՆՑՈՒԹԻ ՖԻԶԻԿԱԼ-ԺԻՄԻԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Գ. 2. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Գ. 2. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Քիմիական, բյուրեղաօպտիկ, էլեկտրոնային միկրոսկոպի, ռենտգենոգրաֆիկ, թերմոգրաֆիկ և ԻՔ սպեկտրոսկոպիկ անալիզի մեթոդներով ուսումնասիրված են նեֆելինային կոնցենտրատի և ալյումինիումի սուլֆատի փոխազդեցությունից ստացված նստվածքի բաղադրությունը և հատկությունները:

Ցույց է տրված, որ վերջանյութի թեթև ֆրակցիան իրենից ներկայացնում է անօրգանական ամորֆ պոլիմեր (ալյումոսիլիկատ), որը գործնականորեն չի պարունակում R_2O և չեզոք ներամփոփումներ:

Որոշված են թեթև (3—10 μk) և ծանր (100—150 μk) ֆրակցիաների նստեցման արագությունները, որոնք իրարից տարբերվում են 100 անգամ (1,25 և 125 մ/ժամ, համապատասխանաբար):

A STUDY OF THE REACTION OF NEPHELINE CONCENTRATE WITH THE SOLUTIONS OF ALUMINIUM SALTS

II. PHYSICAL AND CHEMICAL STUDY OF THE INTERACTION PRODUCTS

G. H. HAROUTYUNIAN and G. H. GRIGORIAN

The composition and properties of the precipitates, obtained by the reaction of nepheline concentrate with aluminium sulfate, have been studied by chemical, crystallooptical, electron-microscopic, as well as X-ray, thermographical and UR-analysis.

It has been shown that the light fraction of the reaction product is an amorphous inorganic polymer (aluminosilicate) which doesn't contain either R_2O or other neutral components.

The rates of sedimentation determined for the light fraction (3—10 μc) and the heavy one (100—150 μc) differs from one another by 100 times accounting for 1,25 m/h and 125 m/h correspondingly.

1. Арутюнян Г. А., Григорян Г. О. — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 10, с. 624.
2. Плюснина И. И. — Инфракрасные спектры силикатов. М., Госуниверситет, 1967, с. 112.
3. Накамото Е. — Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М., Мир, 1966, с. 215.
4. Перри Дж. — Справочник инженера-химика. М., Госхимиздат, 1947, т. 2, с. 274.
5. Циберовский Я. — Основы процессов химической технологии. Л., Химия, 1967, с. 126.

Армянский химический журнал, т. 42, № 11, стр. 682—688 (1989 г.)

УДК 553.6:546.621

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НЕФЕЛИНОВОГО КОНЦЕНТРАТА С РАСТВОРОМ СУЛЬФАТА АЛЮМИНИЯ

III. КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Г. А. АРУТЮНЯН и Г. О. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР. Ереван

Поступило 14 III 1988

Изучена кинетика взаимодействия нефелинового концентрата с раствором сульфата алюминия. Показано, что процесс протекает по сложному механизму, охватывая три области: кинетическую (до 1,6 мин), переходную (до 10 мин) и основную диффузионную (более 10 мин взаимодействия). В кинетической области порядок реакции равен двум, энергия активации (Е) 24,95, в диффузионной—15,68 кДж/моль. Определены константы скорости реакций. Показано, что в реальных условиях осуществления процесса (время взаимодействия 90 мин) процесс лимитируется диффузией и для расчетов процесса может быть применено видоизмененное уравнение Дроздова и Ротиняна.

$$K = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{100}{100 - K_p} - \beta \frac{K_p}{\tau}$$

Рис. 5, табл. 3, библиографические ссылки 7.

В работах [1, 2] определены оптимальные условия взаимодействия нефелинового концентрата с раствором сульфата алюминия и изучены физико-химические свойства полученных осадков.

В данной работе изучена кинетика этого процесса. Исследования проводились в термостатированном реакторе, снабженном мешалкой (окружная скорость мешалки 0,4—0,45 м/с), обратным холодильником и термометром. Скорость процесса контролировалась по изменению концентрации Na₂O, K₂O в растворе.

Исходя из балансового опыта, проведенного в оптимальных условиях, взаимодействие нефелинового концентрата с раствором сульфата алюминия можно представить следующим уравнением:

