

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 (E) 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.

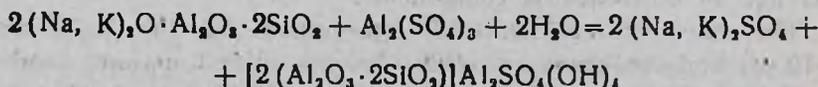
$$K = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{100}{100 - K_p} - \beta \frac{K_p}{\tau}$$

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:



С целью выявления механизма процесса и установления его кинетических параметров изучена зависимость степени извлечения R_2O ($Na_2O + K_2O$ в пересчете на Na_2O) от продолжительности процесса в интервале температур $40-80^\circ$.

Результаты представлены на рис. 1, из которого видно, что извлечение R_2O из нефелинового концентрата при действии раствора сульфата алюминия происходит неравномерно. Оно идет интенсивно в начальный период, а затем заметно замедляется.

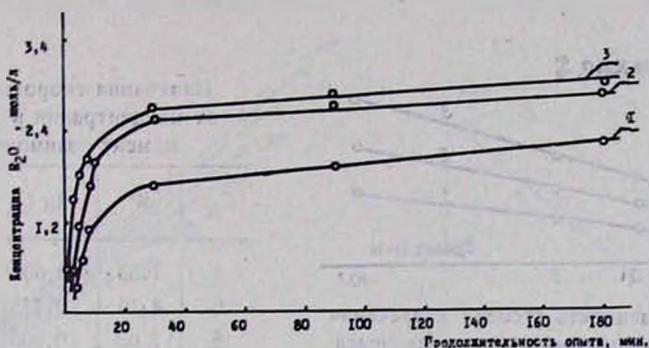


Рис. 1. Кинетика выщелачивания R_2O при температурах: 40° (кр. 1), 60° (кр. 2), 80° (кр. 3).

Взаимодействие нефелинового концентрата с раствором сульфата алюминия является процессом гетерогенным. С целью определения порядка реакции один из компонентов, в частности нефелиновый концентрат, взят в избытке. Скорость реакции в этих условиях пропорциональна концентрации сульфата алюминия в растворе и выражается зависимостью [3, 4]:

$$W = KC_A^n, \quad (1)$$

где C_A — концентрация $Al_2(SO_4)_3$ в растворе, n — порядок реакции по сульфату алюминия.

После логарифмирования уравнение принимает вид:

$$\lg W = \lg K + n \lg C_A \quad (2)$$

Оно в дальнейшем используется для определения порядка реакции по $Al_2(SO_4)_3$ графическим методом.

Опыты проводились с растворами, в которых начальная концентрация сульфата алюминия составляла в пересчете на Al_2O_3 4,6 и 8 г/л при $t = 80^\circ$.

Результаты по кинетике извлечения R_2O при трех вышеуказанных начальных концентрациях Al_2O_3 представлены на рис. 2.

С помощью зависимости степени извлечения R_2O от продолжительности опыта при концентрациях исходного раствора $Al_2(SO_4)_3$ 4,6 и 8 г/л по Al_2O_3 (рис. 2) по тангенсу угла наклона касательных к оси абсцисс определены скорости реакции.

Для примера в табл. 1 приведены данные, относящиеся по времени взаимодействия 1 мин.

На рис. 3 представлена функция $\lg W = f(\lg C_A)$, из которой следует, что порядок реакции (n) равен ~ 2 . Этот порядок реакции имеет место в интервале времени взаимодействия 0—1,6 мин. Затем он начинает уменьшаться до 1,25, что объясняется переходом процесса в диффузионную область в связи с торможением, возникающим вследствие осаждения продуктов реакции на частичках нефелина и вторичных процессов (образование различных продуктов гидролиза сульфата алюминия, взаимодействие продуктов гидролиза с нефелином и др.).

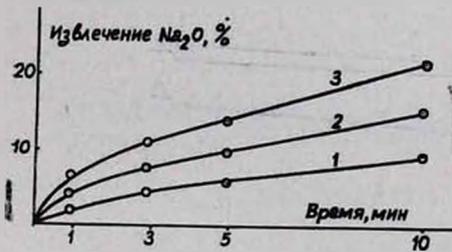


Рис. 2. Зависимость степени извлечения Na_2O от продолжительности процесса: кр. 1 — 4 г/л Al_2O_3 , кр. 2 — 6 г/л, кр. 3 — 8 г/л.

В дальнейшем для определения области взаимодействия, в которой процесс тормозится диффузией, проведена серия опытов, при которой изменялась продолжительность опыта от 10 до 180 мин при различных температурах (20—80°) и постоянном соотношении $\text{R}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 : 1,2$ (табл. 2).

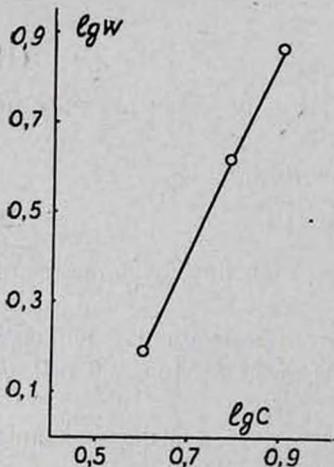


Рис. 3. Зависимость логарифма скорости реакции от логарифма концентрации.

Таблица 1

Изменения скорости реакции от концентрации в начальный момент взаимодействия

C_A	W	$\lg C_A$	$\lg W$
4	1,59	0,6021	0,2014
6	4,19	0,7782	0,6224
8	7,00	0,9031	0,8451

Таблица 2

Зависимость степени извлечения R_2O от температуры и продолжительности опыта при соотношении $\text{R}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 : 1,2$

Температура, °C	Степень извлечения R_2O , %			
	10	30	90	180
20	21,0	28,0	33,0	38,0
30	31,0	39,5	46,5	52,5
40	40,0	50,0	59,0	66,5
60	56,0	65,0	72,0	76,0
70	62,5	69,0	75,0	78,0
80	67,0	71,0	77,0	79,0

В этой области процесс протекает с самоторможением, возникающим благодаря осаждению основного сульфата алюминия на поверхности частичек нефелина, что затрудняет диффузию ионов водорода и

щелочей. Для таких процессов Дроздовым и Ротиняном [5, 6] предложено выражение, согласно которому константа скорости реакции определяется по уравнению:

$$K = \frac{1}{\tau} \ln \frac{100}{100 - K_p} - \beta \frac{K_0}{\tau}, \quad (3)$$

где K — суммарная константа скорости реакции; K_p — степень извлечения R_2O , %; β — коэффициент торможения в долях единицы; τ — продолжительность процесса, мин.

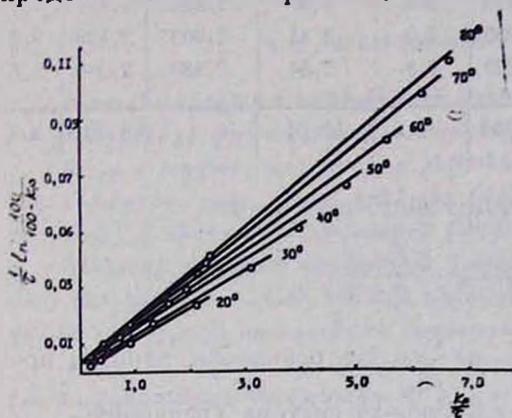


Рис. 4. Зависимость $\frac{1}{\tau} \ln \frac{100}{100 - K_p}$ от $\frac{K_p}{\tau}$ при различных температурах.

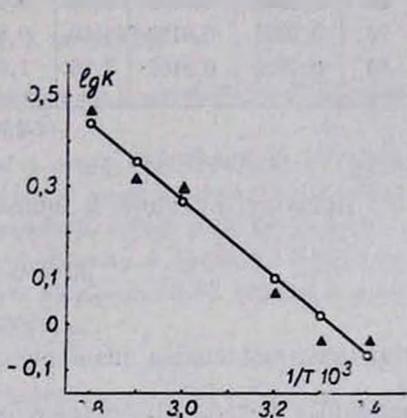


Рис. 5. Зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры.

Данные по кинетике, представленные в табл. 2, были обработаны в соответствии с уравнением (3). В координатах $\frac{1}{\tau} \ln \frac{100}{100 - K_p}$ и $\frac{K_p}{\tau}$ (рис. 4) экспериментальные точки в интервале 10—180 мин укладываются на прямые линии. Точки же, соответствующие 3 и 5 мин (при 80°), на прямой не укладываются. Отклонение опытов предыдущей серии в точках $\tau > 1,6$ мин от порядка реакции, равное двум, а также в данной серии для времени < 10 мин от уравнения Дроздова и Ротиняна указывает на существование переходной области в интервале 1,6—10 мин, когда процесс от чисто кинетического переходит в диффузионный.

В реальных условиях процесса, когда время взаимодействия > 10 мин, он протекает в диффузионной области, и для расчетов следует пользоваться уравнением (3). Для этой области из данных рис. 4 и табл. 3 рассчитаны средние константы скорости реакции при различных температурах.

Зависимость константы скорости реакции от абсолютной температуры выражается показательной функцией:

$$K = K_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (4)$$

Константы скорости реакции, коэффициенты торможения и диффузии

$t, ^\circ\text{C}$	Коэффициент диффузии, Д	φ	$K \cdot 10^3$	$\ln K$	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	$\left(\frac{1}{T}\right)^2 \cdot 10^6$	$K_{\text{пидч}} \cdot 10^3$	$\Delta, \%$		
20	0,0835	0,0168	0,90	-0,1055	3,4	11,56	-0,358	0,968	7,5	
30	0,0840	0,0110	0,99	-0,0101	3,3	10,89	-0,033	1,027	3,7	
40	0,1095	0,0128	1,20	0,1820	3,2	10,24	0,582	1,234	2,8	
60	0,1320	0,9143	1,90	0,6420	3,0	9,00	1,926	1,811	4,7	
70	0,1260	0,0159	2,00	0,6930	2,9	8,41	2,000	2,198	9,9	
80	0,1720	0,0162	2,80	1,0290	2,8	7,84	2,880	2,616	5,5	
					2,4304	18,6	57,94		6,9967	5,7

Приводя функцию к линейному виду, получаем:

$$\ln K = \ln K_0 - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (5)$$

Найдены численные значения K_0 и $\frac{E}{R}$. На основании данных, приведенных в табл. 3, составлена следующая система уравнений:

$$2,4304 = 6 \ln K_0 - 18,6 \cdot 10^{-3} \frac{E}{R}$$

$$6,9967 \cdot 10^{-3} = 18,6 \cdot 10^{-3} \ln K_0 - 57,94 \cdot 10^{-6} \frac{E}{R}$$

Обозначая $\ln K_0 = x$ и $-\frac{E}{R} = y$, получаем:

$$2,4304 = 6x - 18,6 \cdot 10^{-3} y$$

$$6,9967 \cdot 10^{-3} = 18,6 \cdot 10^{-3} x - 57,94 \cdot 10^{-6} y$$

Решая уравнение с двумя неизвестными, находим: $y = 7,9$; $x = 6,2727$. Тогда $\ln K_0 = 6,2767$, $K_0 = 5,314 \cdot 10^2$, $-\frac{E}{R} = 7,9$. Подставив значения K_0 и $\frac{E}{R}$ в уравнение (4), получим формулу, выражающую зависимость константы скорости реакции от температуры:

$$K = 5,314 \cdot 10^2 e^{-\frac{7,9}{T}}$$

В координатах логарифма константы скорости реакции от обратного значения температуры (рис. 5), построенных по способу наименьших квадратов [7], рассчитана энергия активации процесса в диффузионной области, численно равная 15,68, а в кинетической области — 24,95 кДж/моль.

Таким образом, исследования по кинетике взаимодействия нефелинового концентрата с раствором сульфата алюминия показали, что оно протекает по сложному механизму, охватывая три области: кинетическую (начальный период от 0 до 1,6 мин), переходную (от 3 до 10 мин) и диффузионную (> 10 мин).

ՆԵՖԵԼԻՆԱՅԻՆ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՏԻ ԵՎ ԱԼՅՈՒՄԻՆԻՈՒՄԻ ԱՂԵՐԻ ԼՈՒՍՈՒՅՔՆԵՐԻ ՓՈՒԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

III. ՓՈՒԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ԳՐՈՑԵՍԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱ

Գ. 2. ՉԱՐՈՒԹՅՈՒՆՑԱՆ Ե Գ. 2. ԳՐԻԳՈՐԻԱՆ

Ուսումնասիրված է նեֆելինային կոնցենտրատի և ալյումինիումի սուլֆատի լուծույթների փոխազդեցության կինետիկան:

Ցույց է տրված, որ պրոցեսը ընթանում է բարդ մեխանիզմով, ընդգրկելով 3 մարզեր. շատ փոքր՝ կինետիկ (մինչև 1,6 րոպե), անցումային (մինչև 10 րոպե) և հիմնական՝ դիֆուզիոն (փոխազդման ավելի քան 10 րոպե):

Կինետիկ մարզում $E = 24,95$ կՋ/մոլ, դիֆուզիոն մարզում $16,65$ կՋ/մոլ և որոշվել են ռեակցիայի արագության հաստատունները:

Ցույց է տրված, որ պրոցեսի իրականացման ռեալ պայմաններում (փոխազդեցության ժամանակը 90 րոպե) պրոցեսը սահմանավորվում է դիֆուզիայով և պրոցեսի հաշվարկման համար կարելի է օգտագործել Դրոզդովի և Ռոտինյանի ձևափոխված հավասարումը՝

$$k = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{100}{100 - k_p} - \beta \frac{k_p}{\tau}$$

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

III. THE KINETICS OF THE REACTION

G. H. HAROUTYUNIAN and G. H. GRIGORIAN

The kinetics of the title reaction have been studied.

It has been shown the process has complex mechanism spreading over three areas; 1) the very little kinetic one (up to 1,6 min), 2) the transitional one (up to 10 min) and 3) the main diffusion one (over 10 min of the reaction time).

In the kinetic area the reaction order is two, the activation energy (E) is 24,95 KJoule/mol, in the diffusion area the latter accounts for 15,88 KJoule/mol. The reaction rate constants have been determined.

It has been shown that under real conditions (the reaction time is 90 min) the process is limited by diffusion, and the modified equation

of Drozdov and Rotinian $k = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{100}{100 - k_p} - \beta \frac{k_p}{\tau}$ can be applied

for calculation of the process.

ЛИТЕРАТУРА

1. Арутюнян Г. А., Григорян Г. О. — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 10, с. 624.
2. Арутюнян Г. А., Григорян Г. О. — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 11, с. 677.
3. Практикум по физической химии (под ред. С. В. Горбачева). М., Высшая школа, 1966, с. 379.
4. Каралетьянц М. Х. — Введение в теорию химических процессов. М., Высшая школа, 1970, 288 с.
5. Дроздов Б. В. — Труды II Всесоюзной конференции по теоретической и прикладной электрохимии. Киев, 1949, с. 106.
6. Ротинян А. Л., Дроздов Б. В. — ЖОХ, 1949, т. 19, вып. 10, с. 1843.
7. Батунер Л. М., Позин М. Е. — Математические методы в химической технике. Л., Госхимиздат, 1963, с. 499.

Армянский химический журнал, т. 42, № 11, стр. 688—692 (1989 г.)

УДК 661.833:65.065.511

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НИТРАТА НАТРИЯ ИЗ РАСТВОРОВ С ЦЕЛЬЮ ОЧИСТКИ ОТ ПРИМЕСИ НИТРАТА КАЛЬЦИЯ

С. Р. КАСАБЯН и С. С. КАРАХАНЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 3 II 1988

Изучены условия кристаллизации нитрата натрия с целью очистки его от примесного нитрата кальция в процессе изогидрической кристаллизации. Показано, что перемешивание при кристаллизации способствует получению мелкокристаллического продукта с меньшим включением маточного раствора. Для эффективной очистки необходимо процесс кристаллизации осуществлять при массовом соотношении примеси к основному веществу в интервале 0,025—0,12.

Рис. 2, табл. 1, библиографических ссылок 11.

При получении углекислого кальция [1], основанном на взаимодействии азотнокислого кальция и соды, получают одновременно раствор нитрата натрия. При этом раствор нитрата натрия может быть загрязнен либо ионом кальция, либо карбонатом.

Из четверной системы $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + 2\text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ [2] видно, что целесообразнее разделять раствор нитрата натрия, загрязненный нитратом кальция, чем содой, ввиду значительно большего поля кристаллизации соды в этой системе.

Целью настоящей работы является изучение условий кристаллизации нитрата натрия с целью очистки его от примесного нитрата кальция в процессе изогидрической кристаллизации.

Независимо от способа получения нитрата натрия процесс кристаллизации является обязательной ступенью производства [3, 4]. Особенности кристаллизации нитрата натрия подробно представлены в работе [4]. Он кристаллизуется в виде безводной соли, почти не гигроскопичен в чистом виде и хорошо растворим в воде. Судя по растворимости, а также исходя из эмпирического правила Вант-Гоффа, он