

Исследование и комплексное использование алунитовых пород

Research and integrated use of ground alunite

Мамраева К.М.¹, Молдыбаев А.Б.², Шащанова Р.Б.¹

¹Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: mamrayeva@mail.ru);

²ТОО «Институт органического синтеза и углекислотной РК», Караганда

Қазіргі кезеңде әлемде әр түрлі әдістер бойынша алуниттен түрлі сульфаттар алынған. Қазақстан алу-нит шикізатына өте бай. Мақалада алуниттің ұсақ құрамдарға бөлініп ыдырауы зерттелген. Алғашқы рет дифференциалдық микрокалориметрде негізгі сульфаттардың жылу сыйымдылықтары және оның негізінде жылу сыйымдылықтарының температураға тәуелділігі теңдеуі шығарылған. Ашудастардың түзілу жылуының тепе-теңдік тұрақтылығы, Гиббс энергиясының, жылу көрсеткіштерінің температу-раға тәуелділігі, сондай-ақ алғашқы рет ашудастардың күкірт және сутекпен тотықсыздануы зерттел-ген. Тәжірибені математикалық жобалау әдісі арқылы күкірт және сутектің қатынасуымен алунитті өңдеу процестерінің ең тиімді жағдайлары табылған және жоғарыда айтылған процестің жылдамды-лығы көрсетілген.

Alunites are known as raw materials for production of alum, sulphuric acid and mineral manur. Currently, alu-nite rocks obtained various sulfates. Kazakhstan is rich in ores containing aluminum. In this work, we studied the decomposition of alunite. For the first time a differential microcalorimeter determined heats of decompo-sition and based on them are derived the temperature dependence. Studied the equilibrium constant, Gibbs energy, the dependence of the thermal values. In this work, the recovery of alum hydrogen. Experiments were conducted using the method of mathematical planning. Processing alunite performed using sulfur and hydro-gen, found the optimal parameters.

Залежи алюминийсодержащих руд Казахстана являются источником необходимого в промыш-ленности алюминия. Сырьевым источником алюминия считаются руды цветных металлов и угли. Значительное количество алюминия содержится в золе, образующейся при сгорании угля.

Применение алюминия весьма широко, но то, что он является рассеянным, повышает его значи-мость. Без алюминия невозможно развитие многих областей современной техники. Высокая устойчи-вость сплавов алюминия делает его хорошим материалом для химической аппаратуры. Чтобы удов-летворить высокие потребности в алюминии, необходимо выявлять наиболее перспективные источ-ники сырья и совершенствовать технологию извлечения металла. Таким источником сырья и являет-ся Босагинское месторождение алюминиевых руд.

Расширение рудной базы для любого промышленного комплекса, вовлечение в сферу производ-ства комплексных сырьевых ресурсов, изучение их теоретических и технологических основ являются весьма актуальными проблемами [1]. С этой точки зрения комплексное использование алунитовых пород Республики Казахстан имеет большое значение.

Казахстан является уникальным полигоном для проведения химических исследований для ком-плексного и рационального использования минерального сырья и охраны окружающей среды.

Обжиг сложного алюминийсодержащего сырья в присутствии восстановителей является весьма интересным процессом для исследования его физико-химических основ, кинетики, термодинамики.

Знание условий термодинамических и кинетических закономерностей протекания химических реакций позволяет управлять сложными физико-химическими процессами, с их помощью можно анализировать и рассчитывать отдельные стадии процесса и построить оптимальную модель процес-са термического разложения алуниатов в восстановительных средах [2].

Для получения чистого и более концентрированного сернистого газа нами использована в каче-стве восстановителя медногорская газовая сера.

Исследования проводили по матрице планирования эксперимента для четырехфакторного экс-перимента с пятью уровнями [3]. В опытах использовали калиевый алунит следующего химического состава (%): Al_2O_3 — 36,6; SO_3 — 38,25; K_2O — 11,65; H_2O — 13,5.

Работа проводилась в соответствии с методом математического планирования эксперимента с обработкой на частные функции как линейного, так и нелинейного вида. Объединение этих функций возможно уравнением Протодьяконова, гарантирующим равенство обобщенной функции нулю при

нулевым значением любой из частных функций. Значимость частных и обобщенных зависимостей проверялась по коэффициенту нелинейной множественной корреляции R и его значимости tr .

Обследованы факторы: размер гранул (8,5–12,5 мм), температура (500–600 °С). Продолжительность опыта (30–90 мин), давление пара серы (268,5–523,5 мм рт. ст.).

Опыты проводили в трубчатой печи с горизонтальной решеткой. Серу испаряли в специальном, отдельно подогреваемом реакторе.

Основными показателями процесса восстановления алунитов являются степень десульфуризации «сульфатного алюминия» и извлечения Al_2O_3 в щелочной раствор при стандартном выщелачивании.

Степень восстановления определялась по формуле

$$D = \frac{100}{0,75} \left(1 - \frac{SO_3}{SO_3} - \frac{Al_2O_3}{Al_2O_3} \right).$$

В соответствии с матрицей планирования для четырех факторов было проведено 25 независимых экспериментов по пяти уровням каждого фактора. Обожженные гранулы измельчали и выщелачивали 10 % NaOH при температуре 70–80 °С в течение 30 мин при отношении Ж:Т = 10:1 и механическом перемешивании. Растворы анализировали на содержание Al_2O_3 и SO_3 по известным методикам. После выборки данных для частных зависимостей координаты соответствующих точек обрабатывали методом наименьших квадратов.

Анализ частных зависимостей показал, что практически полное извлечение Al_2O_3 достигнуто во всех опытах. Длительность процесса, как всегда, способствует возрастанию степени восстановления. Это говорит о косвенном влиянии газовой фазы на пассивацию Al_2O_3 .

Оптимальный показатель восстановления приходится на 600 °С. Гранулы алунита крупнее 9,5 мм восстанавливаются серой хуже, что связано с диффузионными затруднениями, вызванными одновременным прохождением дегидратации и восстановления.

Наиболее сильной является возрастающая зависимость десульфуризации от температуры. Увеличение давления пара серы не приводит к изменениям показателей восстановления. Это свидетельствует о том, что процесс восстановления алунита серой лимитируется скоростью собственно химического взаимодействия.

С использованием обобщенных уравнений найдены условия наиболее полного восстановления алунита: средний размер гранул 9,5 мм, температура восстановления 600 °С, продолжительность обжига 60 мин, давление пара серы 400 мм рт. ст. В этих условиях можно ожидать 98 %-ную степень десульфуризации при таком же высоком извлечении Al_2O_3 , что на 5–10 % превышает ранее достигнутые показатели при использовании других восстановителей [4].

Структура алунитов построена из $KO_6(OH)_6$ -икосаэдров, $AlO_2(OH)_4$ -октаэдров и SO_4 -тетраэдров.

В алунитовой сетке, состоящей из Al-октаэдров, имеются тройные кольца разной ориентации: у одних наклоненные оси октаэдров сближаются, а у других — расходятся. В «раскрывшиеся» треугольные впадины вставлены своими днищами икосаэдры с K(Na)-катионами. С противоположной стороны тройных колец на их сближившиеся вершины насажены своими основаниями тетраэдры SO_4 . Четвертая вершина тетраэдра свободна, т.е. не связана непосредственно ни с каким из катионов. В ИК-спектрах алунитов это должно проявиться в понижении симметрии сульфатогруппы по сравнению со свободным сульфат-ионом [5].

Действительно, в ИК-спектрах алунитов наблюдается сложная система полос в области частот валентных (1230 – 1035 cm^{-1}) и деформационных (685 – 430 cm^{-1}) колебаний SO_4^{2-} -групп (см. табл.).

Расщепление полос вырожденных колебаний в ИК-спектре обусловлено, главным образом, координацией сульфатогрупп с катионами Al, а также K(Na). Расщепление полос ν_3 и ν_4 на три компоненты и появление активных в ИК-спектре полос ν_1 и ν_2 свидетельствуют о наличии существенных несимметричных взаимодействий сульфатогруппы с окружающими атомами металлов. Отнесение максимумов полос поглощения координированных сульфатогрупп, представленное в таблице, сделано на основании работ [5–7].

Волновые числа максимумов полос поглощения в ИК-спектрах алунитов и их дейтероаналогов, см⁻¹

KAl ₃ [SO ₄] ₂ (OH) ₆	KAl ₃ [SO ₄] ₂ (OD) ₆	NaAl ₃ [SO ₄] ₂ (OH) ₆	NaAl ₃ [SO ₄] ₂ (OD) ₆	Природный алунит	Отнесение
430 сл.	430 ср.	443 ср.	445 ср.	440 ср.	ν ₂ (E)SO ₄ ²⁻
495 сл.	463 сл.	495 сл.		495 сл.	
532 ср.	517 ср.	527 ср.	520 ср.	535 ср.	ν ₄ (F ₂)SO ₄ ²⁻
607 с.	615 с.	607 с.	610 с.	608 с.	
685 с.	658 с.	670 с.	670 с.	695 с.	
632 с.		635 с.		637 с.	ν ₁ H ₂ O
	860 с.		875 с.		δOD ⁺
1035 оч.с.	1035 оч.с.	1040 оч.с.	1035 оч.с.	1035 оч.с.	ν ₁ (A ₁)SO ₄ ²⁻
1100 оч.с.	1095 оч.с.		1100 оч.с.	1105 оч.с.	N ₃ (F ₂)SO ₄ ²⁻
1165 оч.с.	1135 оч.с.	1120 оч.с.	1135 оч.с.		
1230 оч.с.	1235 оч.с.	1225 оч.с.	1225 оч.с.	1230 оч.с.	
1650 сл.		1650 сл.		1645 сл.	δ H ₂ O
1720 сл.		1715 сл.			δ H ₃ O ⁺
2150 оч.сл.					
219 оч.сл.					
	2240 оч.сл.				
	2415 оч.сл.		2390 оч.сл.		νD ₃ O ⁺
	2595 оч.с.		2575 оч.с.		ν(OD)
	2612 оч.с.		2595 оч.с.		
3070 сл.		3210 сл.			νH ₃ O ⁺
3505 оч.с.		3480 оч.с.	3485 сл.	3495 оч.с.	ν(OH)
3525 оч.с.	3515 оч.сл.				

В области частот валентных колебаний OH-группы спектр KAl₃(SO₄)₂(OH)₆ состоит из интенсивной полосы с максимумами при 3505–3525 см⁻¹. При дейтерировании они смещаются до 2595 и 2612 см⁻¹. Полоса деформационного колебания OH-группы в области 1650 см⁻¹ не могла быть зарегистрирована при дейтерировании, так как частоты валентных колебаний SO₄-группы полностью перекрывают область от 1035 до 1240 см⁻¹.

Как следует из кривых потери веса на дериватограммах алунитов, все шесть молекул воды выделяются одновременно в интервале температур от 480 до 600 °С. На ИК-спектре К-алунита, нагретого до 540 °С, исчезает линия при 632 см⁻¹, остаются очень слабые полосы поглощения в области 3500 и 1650 см⁻¹. Это связано с трудностью удаления последних порций воды, которую отмечали авторы [8]. При полном обезвоживании указанные линии поглощения исчезают, а вместо остальных полос в ИК-спектрах появляются новые максимумы, соответствующие образованию безводного двойного сульфата.

Слабая полоса при 1720 см⁻¹ указывает на присутствие ионов гидроксония. Известно [9], что для ионов гидроксония характерны поглощения в областях 3300–2400, 1750–1670 и 1200–950 см⁻¹.

Область 950–1200 см⁻¹ закрыта полосами νSO₄, но в спектре дейтероаналогов появляется частота при 860 см⁻¹, которую можно отнести к δ(OD). Наличие H₃O подтверждается и слабым поглощением при 3070 см⁻¹, при дейтерировании эта полоса смещается до 2415 см⁻¹. Все эти частоты отсутствуют в спектре природного алунита.

Наличие оксония доказано и термогравиметрическими исследованиями. Кривые убыли веса на дериватограммах искусственных алунитов свидетельствуют, что в интервале температур от 120 до 460 °С постепенно удаляется около 2 % воды, помимо той, которая входит в структуру алунита. Это как раз доказывает наличие избытка воды в синтетических алунитах. На ИК-спектре образцов, нагретых до 480 °С, исчезают полосы при 3070 и 1720 см⁻¹.

Разложение алунитов — сложный физико-химический процесс, результаты которого зависят от соотношения кинетических и термодинамических факторов. Термодинамический анализ имеет первостепенное значение при определении вероятности данного процесса. Такой анализ стал возможен после установления отсутствующих в литературе значений стандартных энтальпий образования двойных алюмокалиевых и алюмонатриевых сульфатов. Эти соединения являются новыми, малоизу-

ченными. Нами впервые экспериментально определены стандартные энтальпии образования соединений $\text{Na}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ и $\text{K}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ из простых веществ.

References

1. Code of the Republic of Kazakhstan «On Subsoil and processing of mineral raw materials» // Council of Kazakhstan. — 1992. — June, 30.
2. *Poprukaylo N.N., Malyshev V.P., Mamraeva K.M.* Study the kinetics of recovery alyumonatrievykh alum elemental sulfur // Prikl. himiya. — 1979. — Vol. 22. — № 11. — P. 2246–2450.
3. *Malyshev V.P.* Mathematical planning of metallurgical and chemical experiments. — Alma-Ata: Nauka, 1977. — 36 p.
4. *Poprukaylo N.N., Malyshev V.P., Flower E.A.* Go to the theoretical foundations of firing recovery alunite // Vestnik Kazakh SSR. — 1969. — № 1. — P. 36–41.
5. *Mamraeva K.M., Zhakisheva J.L.* Investigation of the recovery process alyumonatrievykh alum hydrogen // Vestn. KarSU. — 2005. — № 2.
6. Vibrational Spectra in Inorganic Chemistry / Ed. Yu.Ya.Kharitonov. — M.: Nauka, 2001. — P. 300.
7. *Drago R.S.* Physical Methods in Inorganic Chemistry. — M.: Mir, 1997. — P. 231.
8. *Vereshchyagin F.P., Labutin G.V., Ponomarev V.D., Ivanov L.E.* // Tr. VAMI. — 1962. — № 49. — P. 22.
9. *Yukhnevich G.V.* Infrared spectroscopy of water. — M.: Nauka, 2003.

УДК 546.244:[539.26+537.226.33]

Синтез и характеристика двойных теллуридов церия Synthesis and characterization of double tellurites of cerium

Рустембеков К.Т.¹, Бакибаев А.А.², Дюсекеева А.Т.¹

¹Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: rustembekov_kt@mail.ru);

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия

Мақалада қатты фазалық әдіспен церий мен теллур диоксидтері және магний (кальций, стронций) карбонатының әрекеттесуі нәтижесінде церийдің s-элементтерімен жаңа қос теллурииттерін алудың мүмкіндіктері көрсетілген. РФА әдісімен магний-церий теллуриіт кубтық, ал кальций-церий және стронций-церий теллуриіттері тетраоналдық сингонияда кристалданатыны, олардың элементар ұяшықтарының көрсеткіштері, рентгендік және пикнометрлік тығыздықтары анықталды. 300–600 К аралығында қосылыстардың электр кедергісінің температурадан тәуелділігі зерттелді. Тәуелділік қисықтарында оларға мүлдем тән емес секірулер байқалды, олар II текті фазалық түрленулерімен байланысты болуы мүмкін.

This article demonstrates the possibility of obtaining of new double tellurites of cerium with s-elements from dioxides of cerium, tellurium and carbonates of magnesium (calcium and strontium) by solid-phase method. It was determined by X-ray-phase analysis that tellurite of magnesium-cerium crystallizes in cube, and tellurites of calcium-cerium and strontium-cerium crystallize in tetragonal singony correspondingly. The parameters of their elementary cell, X-ray and picnometric density have been determined as well. The temperature-dependence of electrical-resistance of these compounds has been studied at the temperature range 300–600 K. Sudden changes which are likely connected with the 2nd type phase transitions have been observed on dependence-curves.

Получение новых материалов является важной задачей, составляющей основу научно-технического прогресса в различных отраслях наукоемкого производства. Новые открытия в медицине, электронике, фотонике, спинтронике, нано- и биотехнологиях привели в последнее десятилетие к интенсивному развитию нового научного направления — химического материаловедения. Соединения на основе оксидов редкоземельных металлов в силу особенностей электронного строения лантаноидов обладают уникальным сочетанием электрических, магнитных, тепловых, оптических и других свойств, которые могут найти широкое использование в современной микроэлектронике и многих областях современной техники при создании систем многофункционального назначения [1]. Многообразие указанных свойств зависит от состава, строения и способа получения того или иного оксида.