

LINDA HALL LIBRARY
5109 CHERRY STREET
KANSAS CITY, MISSOURI 64110-2498
PHONE (816) 363-4600
FAX: (816) 926-8785



A

2/18/08DocServ #: 483480

10:24

SHIP TO:

Cornell University
Olin Library/ILL
Central Ave.
Ithaca, NY 14853-5301

Shelved as:

Location:

Title: Izvestiia vysshikh uchebnykh zavedenii.
TSvetnata metallurgii.

Volume:

Issue: 6

Date: 2003

COO

Patron: O-Weber-Shirk, Monroe,
<TN;589

Fax: 607/255-9091
Phone:
Ariel: 128.253.70.20

Article/Paper: Gurevich, R.A.; A study of
density and viscosity of aluminum sulfate solutio

Pages: 16-20

Regular

OCLC #: 2447869

Ariel

ISSN:

LHL

CCL

Lender string: *LHL,KSU,CPL,CPL,UIU

Max Cost: \$25IFM

IL: 39813256

Notes:



DOCSERV / OCLC / PULL SLIP

5

на дендрите меди проявляется рост вторичного ее дендрита. Это объясняется тем, что в начальной стадии катодная плотность тока настолько высокая, что идет вторичное веерное дендритообразование, которое опережает упорядоченный рост кристаллов меди. Данный факт указывает на то, что медь осаждается в основном на одном из наиболее выгодных энергетических участков, так как при этом не требуется создание дополнительного наведенного потенциала для образования зародышей новых дендритов меди. В этом случае процесс цементации имеет анодное ограничение.

При анализе твердого продукта процесса цементации не удалось найти ни одного никелевого зерна, либо полностью, либо частично покрытого медью. Это указывает на то, что при использовании порошковых цементатов диффузионные ограничения отсутствуют.

ВЫВОДЫ

1. Процесс цементации протекает не на всей поверхности никелевого порошка, а только на ак-

тивных центрах, потенциал которых выше потенциала ионизации никеля (18,15 эВ).

2. Для тонкоизмельченных реагентных Ni-порошков медь осаждается, как правило, на одном центре кристаллизации и лишь в единичных случаях — на двух или трех.

3. Отсутствуют любые диффузионные процессы, за исключением диффузии катионов меди через двойной электрический слой.

4. Медь выделяется самостоятельной фазой в виде самонарастивающегося дендрита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ротнян А.Л., Хейфец В.Л. Основы металлургии М.: Металлургиздат, 1961. Т. 1. Ч. 1. С. 613–625.
2. Ротнян А.Л. Прикладная электрохимия. Л.: Химия. 1974.
3. Дроздов Б.В. // Цв. металлы. 1949. № 1. С. 51.
4. Антропов Л.И. Донченко М.И. Коррозия и защита металлов. М.: ВИНТИ, 1973. Т. 2. С. 113–170.
5. Смирнов В.Н., Набойченко С.С., Паздников П.А. // Цв. металлургия (Бюл.). 1969. № 12. С. 38.
6. Алкацев М.И. Процессы цементации в цветной металлургии. М., 1981.

УДК 539.55, 532.14

Изучена зависимость плотности и вязкости растворов, полученных выщелачиванием глиноземсодержащей обожженной породы серной кислотой в интервале концентраций 56,6–146,88 г/л Al_2O_3 и при $T = 25-95$ °С. Получены уравнения, описывающие зависимость плотности от температуры и концентрации. Определено, что при переходе от низких концентраций к более высоким в области 95 г/л Al_2O_3 происходят изменения в структуре сульфатных растворов алюминия. Рассчитана энергия активации вязкого течения, значения которой также свидетельствуют о структурных изменениях в растворах.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛОТНОСТИ И ВЯЗКОСТИ РАСТВОРОВ СУЛЬФАТА АЛЮМИНИЯ

© 2003 г. Р.А. Гуревич, Б.Г. Балмаев, Ю.А. Лайнер¹, М.Л. Ямпуров

Химико-металлургический институт НЦ КИМС, г. Караганда, Респ. Казахстан

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН¹, г. Москва

ПЛОТНОСТЬ СЕРНО-КИСЛОТНЫХ РАСТВОРОВ АЛЮМИНИЯ

Исследованы серно-кислотные растворы алюминия с концентрацией 56,6–146,88 г/л (4,26–11,04 % по Al_2O_3), которые были получены выщелачиванием глиноземсодержащей углистой породы Борлинского месторождения серной кислотой при $T = 95$ °С. Выбор диапазона концентраций по Al_2O_3 определялся требованиями, предъявляемыми к сульфату алюминия как товарному продукту — коагулянту. Изучена плотность этих растворов в интервале температур 25–95 °С, результаты представлены на рис. 1, 2.

¹ 119049, Россия, г. Москва, ГСП-1, Ленинский пр-т, 49. Тел.: (095) 135-62-56, 135-94-82. E-mail: lerner2000@mail.ru.

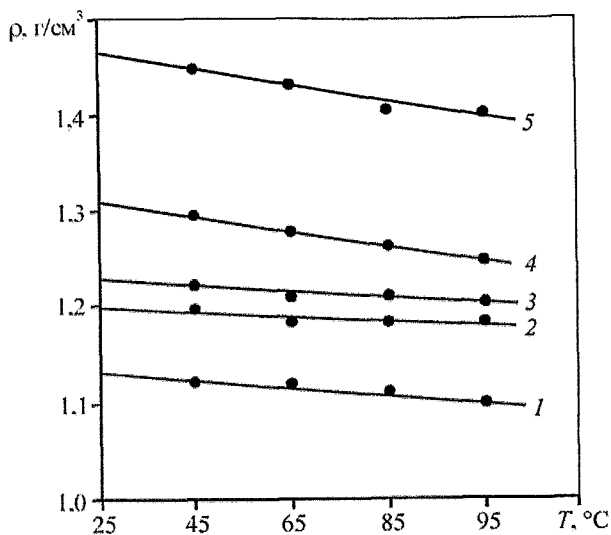


Рис. 1. Зависимость плотности сульфата алюминия от температуры

С, г/л: 1 — 56,6; 2 — 73,95; 3 — 95,49; 4 — 102; 5 — 146,88

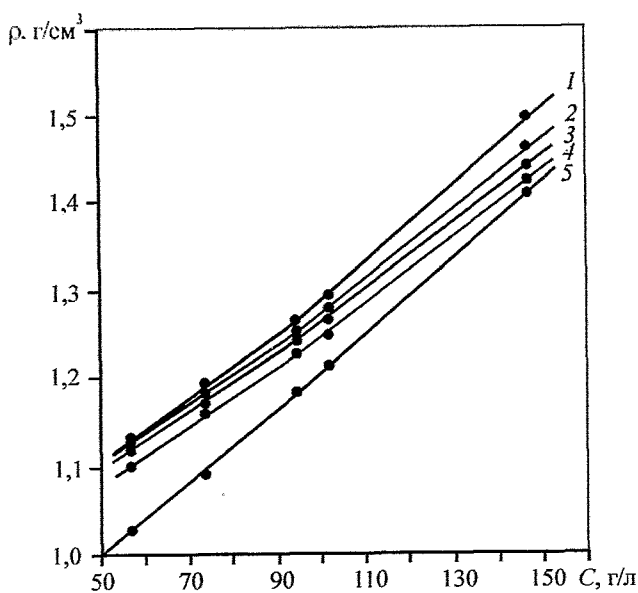


Рис. 2. Зависимость плотности сульфата алюминия от его концентрации

T, °C: 1 — 25; 2 — 45; 3 — 65; 4 — 85; 5 — 95

Зависимость плотности от температуры для различных концентраций — прямолинейная, причем для концентрированных растворов она проявляется в большей степени (см. рис. 1). Ее описывают уравнения вида $y = b - ax$, коэффициенты корреляции $R = 0,95 \div 0,98$, a и b — коэффициенты регрессии:

C, г/л	56,6	73,95	95,49	102	146,88
$a \cdot 10^4$	3,75	3,25	3,25	10,0	9,4
b	1,1394	1,2096	1,2346	1,342	1,4893

Зависимость плотности от концентрации для различных температур имеет более сложный, непрямолинейный характер по сравнению с водными растворами сульфата алюминия [1]; наблюдается повышение величины ρ в интервале концентраций 94,5—102 г/л Al_2O_3 . Подобные изменения плотности обычно сопровождаются фазовыми переходами, т.е. свидетельствуют об упорядочении структуры раствора [2].

Повышение температуры отражает стремление кривой $\rho = f(C)$ к прямолинейной зависимости (см. рис. 2), из чего можно предположить, что увеличение температуры ведет к разупорядочению структуры исследуемого раствора.

Уравнения, описывающие зависимость плотности от концентрации, имеют вид $y = 1/(ax - b)$, коэффициенты корреляции $R = 0,98 \div 0,99$, a и b — коэффициенты регрессии:

T, °C	25	45	65	85	95
$a \cdot 10^3$	-2,308	-2,179	-2,124	-2,096	-3,244
b	1,012	1,009	1,012	1,017	1,158

ВЯЗКОСТЬ СЕРНО-КИСЛОТНЫХ РАСТВОРОВ АЛЮМИНИЯ

Проведены исследования вязкости сульфатных растворов алюминия, полученных из глиноземсодержащей углистой породы Борлинского месторождения, в области температур 25—95 °C и концентраций 56,6—146,88 г/л по Al_2O_3 . Коэффициент динамической вязкости η определялся с помощью вискозиметра Оствальда ВПЖ-1. Каждое значение вязкости получено усреднением результатов из 10 параллельных измерений. Данные представлены на рис. 3, 4.

Кривые, отображающие зависимость вязкости сульфатных растворов алюминия различной концентрации от температуры, имеют гиперболический характер, более ярко проявляющийся для концентрированных растворов (см. рис. 3). Подобная зависимость характерна для водных и технических растворов сульфата алюминия [1, 3].

На рис. 4 приведены кривые зависимости вязкости от концентрации при температурах 25—95 °C.

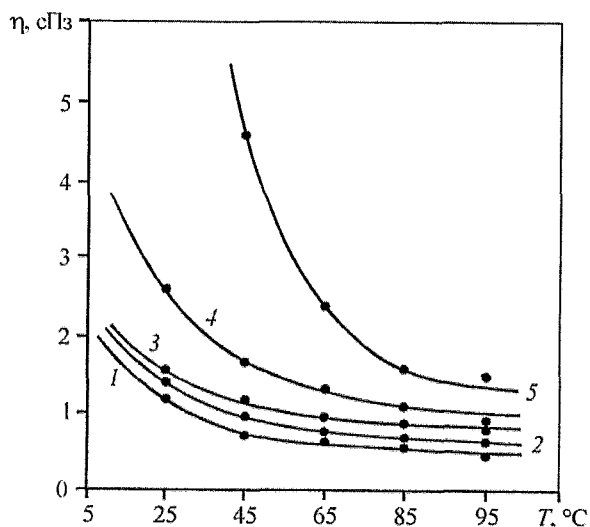


Рис. 3. Зависимость динамической вязкости сульфата алюминия от температуры

C , г/л: 1 — 56,6; 2 — 73,95; 3 — 95,49; 4 — 102; 5 — 146,88

Видно, что до концентрации растворов 95 г/л по Al_2O_3 вязкость повышается незначительно, однако в диапазоне $C = 102 \div 147$ г/л Al_2O_3 она резко увеличивается, особенно при низких температурах (25 и 45 °С). Исследуемые сульфатные растворы алюминия несколько отличаются по значениям вязкости от водного [1] и технического [3] сульфата алюминия той же концентрации и в том же интервале температур, поскольку на ее величину влияет, очевидно, наличие примесей в растворе сульфата алюминия.

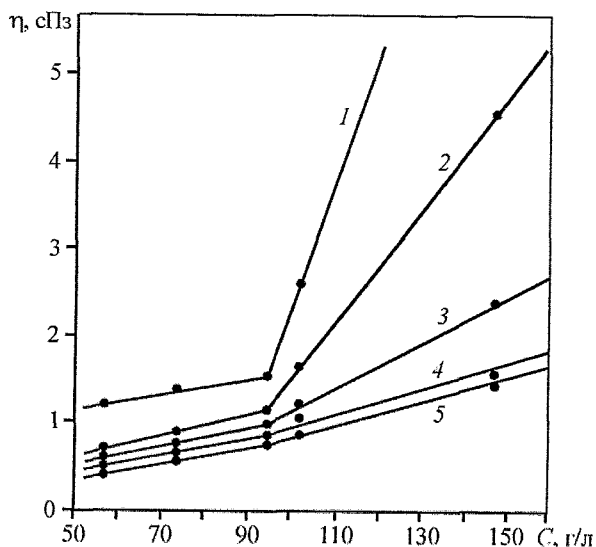


Рис. 4. Зависимость динамической вязкости сульфата алюминия от его концентрации

T , °С: 1 — 25; 2 — 45; 3 — 65; 4 — 85; 5 — 95

Характер зависимости логарифма вязкости от концентрации с изломом в области $C = 95 \div 102$ г/л по Al_2O_3 свидетельствует о том, что разбавленные и концентрированные серно-кислотные растворы алюминия имеют различия в составе сульфата, в виде которого алюминий находится в растворе (рис. 5). Вероятно, способность ионных форм алюминия сульфатных растворов к гидратации, комплексообразованию и полимеризации способствует укрупнению структурных единиц вязкого течения, что влечет за собой резкое увеличение значений коэффициента динамической вязкости концентрированных растворов.

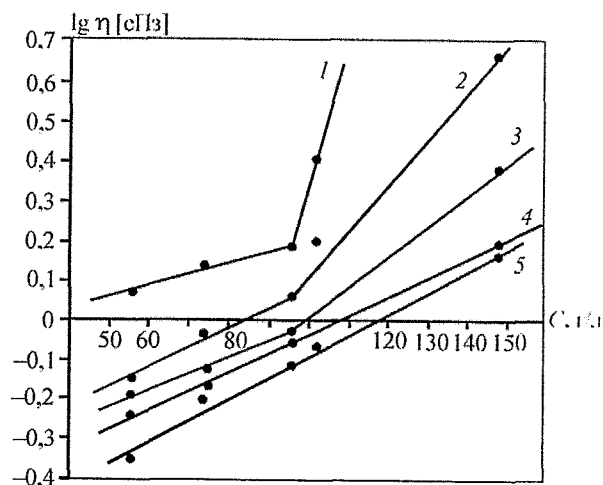
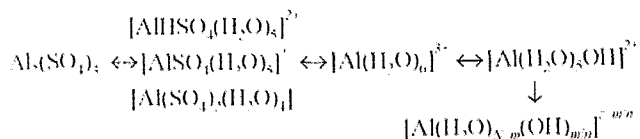


Рис. 5. Зависимость $lg \eta$ от концентрации для растворов сульфата алюминия

T , °С: 1 — 25; 2 — 45; 3 — 65; 4 — 85; 5 — 95

Даже в разбавленных водных растворах в отсутствие комплексообразователей при $pH < 3$ ион алюминия существует в виде комплекса $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ октаэдрической структуры, в которой каждая из шести молекул воды первой координационной сферы связана водородными связями с двумя молекулами воды второй сферы. Обмен молекул воды, координированных ионами алюминия, протекает по диссоциативному механизму. Способность к предпочтительному связыванию центрального катиона металла с тем или иным лигандом (H_2O , $-OH$, $-O^-$) автор [4] объясняет зависимостью степени окисления центрального катиона z от величины pH раствора. Такой подход не учитывает размеров катионов, однако позволяет определить, что в диапазоне $pH = 0 \div 3,5$ для иона алюминия предпочтительна форма лиганда H_2O , при $pH = 3,5 \div 10,0$ — форма OH^- -иона, а при $pH = 10 \div 14$ — форма O^{2-} .

Процессы гидратации, сольватации и полимеризации сульфата алюминия в серно-кислотном растворе можно представить следующей схемой:



Здесь z и N — заряд и координационное число алюминия, n — координационное число OH-группы, m — переменная, принимающая целочисленные значения от 0 до N . Переменное значение m отражает тот факт, что каждый из процессов замещения и превращения лиганда может протекать ступенчато. Кроме того, в зависимости от состава, концентрации и величины pH раствора гидратация, сольватизация и полимеризация могут протекать параллельно, некоторые слагаемые приведенного ряда могут отсутствовать [5, 6]. Все это приводит к тому, что в зависимости от условий получения сульфата алюминия можно выделить различные по составу сульфосоли.

Влияние различных комплексных ионов алюминия на зависимость вязкости сульфата алюминия от температуры заключается в их способности к дегидратации в результате теплового движения и разрыва водородной связи.

Влияние комплексных ионов алюминия на зависимость вязкости от концентрации сводится к их способности полимеризовываться в большей степени в концентрированных растворах за счет образования водородной связи, возрастания межмолекулярных сил взаимодействия и возникающих при этом ориентационных, индукционных, дисперсионных эффектов [7]. Таким образом, происходит укрупнение частиц, которые являются структурными единицами вязкого течения.

В широком интервале температур, за исключением небольшой области вблизи точки кристаллизации, динамическая вязкость (сПз) описывается уравнением Френкеля [8]:

$$\eta = A \exp [E_\eta / (RT)], \quad (1)$$

где A — предэкспоненциальный множитель; E_η — энергия активации вязкого течения, Дж/моль; T — температура, К; R — универсальная газовая постоянная.

Кинетическая теория жидкостей [8] связывает вязкость со структурой растворов, а вернее, структурных единиц, которые участвуют в движении

жидкости, причем чем крупнее структурная единица, тем выше вязкость раствора и, соответственно, энергия активации вязкого течения, которой должна обладать частица для ее дальнейшего перемещения по всему объему.

Энергия активации вязкого течения определяется из уравнения (1), прологарифмировав которое, получим

$$\lg \eta = \lg A + \frac{E_\eta}{2,3R} \frac{1}{T}. \quad (2)$$

Полагая $\lg A = a$, $\lg \eta = y$, $E_\eta / (2,3R) = b$, $1/T = x$, имеем уравнение прямой $y = a + bx$ и по методу наименьших квадратов вычисляем коэффициенты a и b и, соответственно, $E_\eta = 2,3Rb$.

Энергия активации вязкого течения

C, г/л по Al ₂ O ₃	E _η , кДж/моль, при T, °C	
	25—65	65—95
56,60	12,5	13,2
73,95	12,4	6,50
95,49	9,94	6,17
102,0	15,6	11,8
146,9	—	17,5

Данные по энергии активации вязкого течения для исследуемых нами сульфатных растворов представлены в таблице. Видно, что во всем диапазоне концентраций 56,6—146,9 г/л по Al₂O₃ величина E_η сначала незначительно уменьшается от 12,5—13,2 до 6,17—9,94 кДж/моль, а затем вновь возрастает до 15,6—17,5 кДж/моль. Подобная закономерность в ее изменении позволяет предположить, что наименьшая величина энергии активации вязкого течения исследуемых растворов с концентрацией 95,49 г/л Al₂O₃ свидетельствует о присутствии в них небольших подвижных структурных единиц вязкого течения. При увеличении концентрации растворов возможно возникновение в жидкостях пространственных агломератов, образуемых сцеплением частиц или макромолекул, что приводит к повышению вязкости. Так как она определяется крупными малоподвижными ионами, их состояние зависит от температуры, повышение которой вызывает диссоциацию крупных комплексных ионов на более простые и уменьшает энергию активации вязкого течения.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы плотность и вязкость серно-кислотных растворов алюминия в области температур 25–95 °С и концентраций 56,6–146,9 г/л по Al_2O_3 .

2. Установлено, что в интервале концентраций 94,5–102 г/л Al_2O_3 наблюдается резкое повышение плотности и вязкости, которое сопровождается структурными изменениями в растворе.

3. Определена энергия активации вязкого течения в диапазоне концентраций 56,6–146,9 г/л по Al_2O_3 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Васильева Л.Ф., Гитис Э.Б., Цейтлин Н.А. // Журн. прикл. химии. 1976. № 9. С. 1943.

2. Бердышева Н.А., Бороздина Н.Ф., Потапова Т.Г., Шубин А.С. // Сб. науч. тр. ИМЕТ им А. А. Байкова. М.: ИМЕТ, 1997. С. 1234.

3. Лайнер Ю.А. Комплексная переработка алюминий-содержащего сырья кислотными способами. М.: Наука, 1982. С. 5–17, 18–34, 108–126.

4. Iorgensen Chr. K. // Inorganic Complexes. L.-N.Y.: Acad. Press, 1963. P. 220.

5. Архангельский Л.К., Белинская А.И. и др. Иониты в химической технологии. М.: Химия, 1982. С. 158–163, 173.

6. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. М.: Химия, 1987. С. 177.

7. Угай Я.А. Общая химия. М.: Высш. шк., 1984. С. 133–136.

8. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. М.: Литература, 1945. С. 205–214, 221–260.

УДК 669.273.4

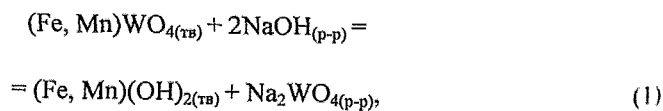
РАЗЛОЖЕНИЕ ВОЛЬФРАМИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ РАСТВОРОМ NaOH В ПРИСУТСТВИИ ЧАСТИ ОТВАЛЬНОГО КЕКА

© 2003 г. А.С. Медведев¹, Е.В. Богатырёва

Кафедра редких металлов и порошковой металлургии
Московский государственный институт стали и сплавов
(технологический университет)¹

Экспериментально подтверждено влияние добавок центров кристаллизации твердых продуктов реакции взаимодействия вольфрамитовых концентратов с растворами щелочи на извлечение вольфрама в раствор. На основании полученных результатов предложена технологическая схема разложения вольфрамитовых концентратов растворами щелочи, в том числе низкосортных.

При выщелачивании ряда концентратов редких металлов, сопровождаемом образованием твердых продуктов реакций, скорость процесса тормозит диффузия реагента через слой этих продуктов (внутридиффузионное сопротивление). Полное или частичное устранение этого эффекта возможно при введении в пульпу центров кристаллизации твердых продуктов [1–3]. Так, при разложении вольфрамита щелочью таковыми для гидроксидов железа и марганца, образуемых по реакции



могут служить частицы отвального кека, называемые далее затравкой.

¹ 119049, Россия, г. Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4. Тел.: (095) 230-46-90.