

Etude du procès d'hydrolyse d' $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ dans le système Al_2O_3 - SO_3 - H_2O à la température élevée en autoclave

M. TECILAZIĆ-STEVENOVIĆ, R. VRAČAR, V. KNEŽEVIĆ ET J. MIŠOVIĆ

Etude du procès d'hydrolyse d' $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ de solutions aqueuses sulfo-acides en autoclave, est importante au point de vue du traitement hydrométallurgique des matières premières d'aluminium pauvres ou très silicieuses. Séparation d'aluminium de solutions épurées par l'hydrolyse, au lieu par le procès de cristallisation d' $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, donne des avantages suivants :

— Le produit solide d'hydrolyse est insoluble.

— Par la réaction d'hydrolyse, on arrive à la récupération de la H_2SO_4 , laquelle peut être renvoyée directement dans le procédé.

Les données dans la littérature sur l'hydrolyse d' $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ à la température élevée en autoclave et en basse concentration de la H_2SO_4 , sont rares. La nature et la structure du produit solide formé en fonction des conditions du travail, ne sont pas étudiées suffisamment. Dans notre étude, nous avons présenté des paramètres cinétiques du procès d'hydrolyse d' $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ en autoclave avec les concentrations différentes de la H_2SO_4 libre, jusqu'à 20 g/l. Des isothermes de la réaction ont été déterminées pour les températures de 140, 170, 200 et 230 °C, jusqu'à ce que l'équilibre du système soit atteint. Les quantités d'aluminium hydrolysé en fonction des conditions de travail, ont été déterminées de même. La nature du produit solide d'hydrolyse a été évaluée à la base des différences du degré d'hydrolyse calculées d'après Al^{3+} et SO_4^{2-} dans la solution, du calcul du bilan de soufre, ainsi qu'à la base des méthodes suivantes : études par la diffraction de RX, des analyses thermopondérales et des analyses thermiques différentielles.

La cinétique et le cours du procès d'hydrolyse du sulfate d'aluminium des solutions aqueuses dans le milieu neutre et de faible acidité, ont été étudiés. La teneur en aluminium dans la solution initiale, changeait de 2-10 g/l. Les isothermes de la réaction pour les températures: 140, 200 et 230 °C et le degré d'hydrolyse en fonction des conditions de la réaction, ont été déterminés. La nature du produit d'hydrolyse a été déterminée par analyse chimique, par la diffraction RX, analyse thermique différentielle et analyse thermopondérale.

1. INTRODUCTION

L'étude du procès d'hydrolyse d' $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ des solutions aqueuses sulfo-acides à la température élevée et haute pression, est importante au point de vue de la séparation

d'aluminium comme composant utile ou indésirable dans les solutions hydrométallurgiques. On utilise la solution aqueuse d'acide sulfurique pour le lessivage des minéraux d'aluminium pauvres ou très silicieux et avec basse teneur en fer. La séparation du sulfate d'aluminium de la solution du lessivage, peut être effectuée par la cristallisation. La séparation d'aluminium par l'hydrolyse à la température et pression élevée en autoclave, au lieu de la cristallisation, donne les avantages suivants:

- L'hydrolyse s'effectue plus vite.
- Le produit solide d'hydrolyse est insoluble et peut être séparé facilement de la solution-mère.
- Par ce procédé, on récupère directement une partie de l'acide, laquelle peut être renvoyée dans le procès de lessivage.

La cinétique de ce procès, l'équilibre de l'état du système et la nature des produits solides d'hydrolyse en fonction des conditions de travail, n'ont pas été étudiés suffisamment.

Le procès d'hydrolyse de sulfate d'aluminium à hautes températures en autoclave, a été étudié par P.T. Davey et I.R. Scott [1]. A.K. Zapoljskij et V.S. Sazin [2], [3], [4], [5], ont donné une contribution importante à la recherche dans ce domaine. La cinétique du procès a été étudiée par P. Young [6]. Nos recherches par rapport à des études mentionnées ont été dirigées aux systèmes avec la teneur plus basse en Al-ions dans les systèmes acides, et dans l'intervalle de température de 140 à 230 °C.

D'après les données de la littérature, la nature et la composition d'aluminium sulfate basique, obtenu par le procédé d'hydrolyse à températures élevées, n'ont pas été définies d'une façon exacte. D'après les données de S. Breteznajder [7] ainsi que les données de A.K. Zapoljskij et al. [2] la composition du sel basique est de formule $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; d'après les données de R. Scott [1], elle est de formule suivante: $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, tandis que d'après Tanabe [8] la composition de ce produit varie en fonction des conditions du travail. Les résultats de notre travail contribuent à la connaissance de la nature du produit obtenu.

2. LES CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES

Par les réactions d'hydrolyse des métaux dans les conditions d'autoclave, on peut obtenir — en principe — un produit solide: soit l'hydroxyde correspondant, soit l'oxyde, ou les sels basiques de type différent. Qu'est-ce qui va être formé comme produit, quelle sera la séquence de séparation, si plusieurs métaux sont présents, et à quelle valeur du pH le produit sera séparé. Ce sont toutes les questions pour lesquelles on pourra faire des conclusions à la base des principes de la thermodynamique chimique, sans les recherches expérimentales préliminaires [9].

Pour la réaction d'hydrolyse de type général: $\text{Me}^{n+} + n\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Me}(\text{OH})_n$ en état d'équilibre, l'équation du bilan d'échange d'enthalpie libre, est comme suit:

$$\Delta F_{\text{Me}^{n+}} + \Delta F_{\text{OH}^-} = \Delta F_{\text{Me}(\text{OH})_n} \quad (1)$$

ou

$$\Delta F_{\text{Me}^{n+}}^0 + RT \ln a_{\text{Me}^{n+}} + \Delta F_{\text{OH}^-}^0 + nRT \ln a_{\text{OH}^-} = \Delta F_{\text{Me}(\text{OH})_n}^0 + RT \ln a_{\text{Me}(\text{OH})_n} \quad (2)$$

ou ΔF - l'échange d'enthalpie libre de la formation d'hydroxyde;

ΔF^0 - l'échange d'enthalpie libre de la formation d'hydroxyde dans les conditions standards.

$a_{\text{Me}^{n+}}$, a_{OH^-} - les activités correspondantes.

$a_{\text{Me}(\text{OH})_n}$ - l'activité de la phase solide de valeur 1.

De l'équation (2) il provient que:

$$a_{OH^-} \cdot a_{Me^{n+}} = L_s = \exp \left[\frac{\Delta F_{Me(OH)_n}^0 - \Delta F_{Me^{n+}}^0 - n \Delta F_{OH^-}^0}{RT} \right]$$

ou L_s - produit de solubilité.

Il est facile de voir que l'expression dans le numérateur de l'exposant

$$\Delta F_{Me(OH)_n}^0 - \Delta F_{Me^{n+}}^0 - n \Delta F_{OH^-}^0 = \Delta F_{\text{reac}}^0$$

représente l'échange de l'enthalpie libre standard de la réaction d'hydrolyse, ce qui donne la relation:

$$L_s = \exp \left[\frac{\Delta F_{\text{reac}}^0}{RT} \right] \quad (3)$$

Il est connu que n'importe quelle réaction chimique va s'effectuer spontanément si l'échange de son enthalpie libre est négatif. Ayant en vue ce fait, l'équation (3) donne la réponse pour la réaction d'hydrolyse. L'hydroxyde dont l'échange de ΔF^0 de la réaction d'hydrolyse est plus négatif, sera formé premièrement, car la valeur de son produit de solubilité, est plus petite. Les valeurs de l'échange d'enthalpie libre d'hydrolyse, peuvent être calculées par la fonction bien connue, de Gibbs:

$$\Delta F = \Delta H - T \Delta S \quad (4)$$

En partant de l'expression pour le produit ionique de l'eau $K_w = a_{OH^-} \cdot a_{H^+}$ et de l'équation (3), on peut donc aussi écrire que:

$$pH_{\text{hyd}} = \frac{\Delta F_{\text{reac}}^0}{2,3 nRT} - \log K_w - 1/n \log a_{Me^{n+}} \quad (5)$$

ou, d'après l'équation (3):

$$pH_{\text{hyd}} = 1/n \log L - \log K_w - 1/n \log a_{Me^{n+}} \quad (6)$$

Par les considérations analogues, on arrive à des équations pour la valeur pH, pH_{s.b.}, de la précipitation des sels basiques de formule $x/Me A_n / y/Me(OH)_n$, par exam. $x/MeA_2 / y/Me(OH)_2$

$$pH_{s.b} = \frac{\Delta F_{b.s.}^0}{4,6 y RT} - \log K_w - \frac{x+y}{2y} \log a_{Me} - \frac{x}{n.y} \log a_{A^{n-}} \quad (7)$$

$$pH_{s.b} = \frac{1}{2y} \log L_s - \log K_w - \frac{x+y}{2y} \log a_{Me^{n+}} - \frac{x}{ny} \log a_{A^{n-}} \quad (8)$$

Les équations (5), (6), (7) et (8) montrent que la valeur pH de la formation d'hydroxydes respectivement, des sels basiques, dépend des propriétés individuelles des métaux, c'est-à-dire, des propriétés de son produit d'hydrolyse, comme sont: l'échange d'enthalpie libre standard de la formation, son produit de solubilité, ainsi que l'activité des ions du métal en solution, qui peut varier. A mesure que l'échange de ΔF^0 est plus négatif, la solubilité du produit est plus petite, et la valeur du pH de la précipitation plus basse. Donc, le composé avec la valeur pH de précipitation plus basse, sera précipité plus vite. De même, à mesure que l'activité des ions du métal est plus grande, la valeur pH de la précipitation est plus petite.

Les principes thermodynamiques mentionnés, déterminent la séquence de la séparation d'hydroxydes et des sels basiques et expliquent la précipitation sélective hydrolytique des métaux des solutions [10]. Les calculs dérivés à l'aide des équations (4) (8) et des fonctions thermodynamiques mesurées directement, montrent:

— Que les hydroxydes et les sels basiques des métaux trivalents, en comparaison avec les métaux divalents, se séparent à des valeurs de pH plus basses, et

— Que les sels basiques se séparent plus facilement à des valeurs du pH plus basse, que les hydroxydes.

Malheureusement, la possibilité du calcul de la séparation des sels basiques, est limitée pour le moment. Toutes les formes des sels basiques de certains métaux, qui peuvent être formées, n'ont pas été étudiées et les fonctions thermodynamiques ont été déterminées seulement pour un petit nombre des sels basiques.

Les principes cinétiques des réactions d'hydrolyse n'ont pas été étudiés suffisamment, de sorte qu'il est impossible de faire des généralisations. Ayant en vue le fait que la chimie thermodynamique ne dit rien de la vitesse de la réaction, les recherches expérimentales dans ce domaine sont indispensables.

3. PARTIE EXPÉRIMENTALE

3.1. La technique du travail

Sulfate d'aluminium utilisé pour la préparation de la solution pour notre étude d'hydrolyse, a été produit par « Kemika »-Zagreb, Yougoslavie, étant de pureté p.a. et de la formule $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$.

Après la préparation, la solution de concentration désirée et en quantité de 5 litres, a été introduite en autoclave, lequel a été chauffé, ensuite, jusqu'à la température constante. Le temps du chauffage nécessaire pour que les conditions isothermiques soient atteintes, durée de 20 à 30 minutes. La température constante du procès, c'est-à-dire, les conditions isothermiques, ont été maintenues automatiquement par le système de thermorégulation d'autoclave, avec précision de $\pm 1^\circ\text{C}$. Après que la température constante a été atteinte, on a mesuré la durée de la réaction jusqu'au moment où l'équilibre a été établi.

Les effets du procès ont été suivis dans les intervalles de 30 minutes, par la prise des échantillons de la solution. Les échantillons ont été « congelés » immédiatement afin de maintenir l'état de système, et ensuite filtrés pour être, à la fin, analysés. La quantité d'Al-ions a été déterminée par la méthode standard gravimétrique, tandis que la quantité de H_2SO_4 a été déterminée par la titration potentiométrique.

3.2. Autoclave

Pour les expériences décrites nous avons utilisé un autoclave, présenté à la figure 1. L'autoclave est en acier V-4A anticorrosif, avec le volume de travail de 8 litres, la température maximum du chauffage 250°C et la pression de 50 atm. Le chauffage d'autoclave s'effectue par la voie électrique. Afin de maintenir les conditions du travail, ainsi que de suivre le procès, l'autoclave a été fourni des instruments suivants: le système de chauffage électrique, de thermorégulation et de mesure de la température, ensuite, le système de la prise des échantillons de la solution et à la fin, un manomètre pour la mesure de la pression et la soupape de sûreté, et l'agitateur.

Les surfaces d'autoclave et d'agitateur ont été enveloppées par le plomb technique afin que la protection contre la corrosion soit assurée. Nous avons constaté, dans la partie expérimentale, que la perte de l'acide due à la dissolution du plomb, est négligeable.

3.3. La sélection des conditions de travail

Afin de voir quelle est la quantité d'Al-ion hydrolysé, quels sont les principes cinétiques et la nature du produit solide obtenu, le procès a été examiné en fonction des conditions de travail suivantes:

— La température de travail ($140\text{--}230^\circ\text{C}$).

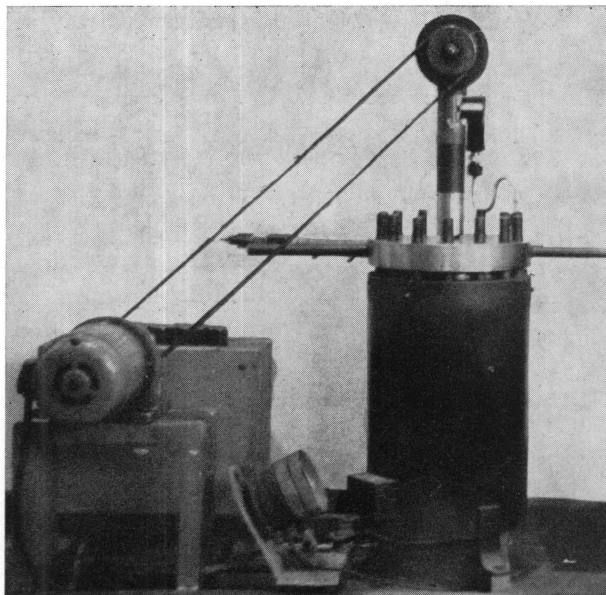


Fig. 1. — Autoclave avec les équipements additionnels

- La concentration d'Al-ion dans la solution initiale (2-10 g Al/l, avec la valeur de pH = 3,50-3,16).
- La concentration de H_2SO_4 libre, dans la solution initiale (0,0-20,0 g/l).
- La durée du procès, pour tous les cas était entre 0,0-3 heures.

Les conditions du travail: la concentration d'Al-ion, l'acidité de la solution et la température, ont été choisies ayant en vue les aspects théoriques et pratiques déjà mentionnés.

4. RÉSULTATS ET DISCUSSION

L'effet de la durée, de la concentration et de la température au degré d'hydrolyse réalisé dans les conditions de travail choisies, pour les températures de 200 et 230 °C, est montré en tableau I.

TABLEAU I

L'effet de la durée et de la concentration de la solution au procès d'hydrolyse de sulfate d'aluminium aux températures de 200 et 230 °C, en autoclave

Temps en h	Le degré d'hydrolyse, en %					
	Température 200 °C, Al g/l			Température 230 °C, Al g/l		
	2	5	10	2	5	10
0	52,40	27,64	17,89	90,00	70,58	56,12
0,5	53,45	42,28	22,70	91,00	75,64	58,98
1	61,40	50,44	23,96	92,05	76,04	60,43
2	64,55	55,90	29,20	94,20	79,24	62,05
3	65,10	56,78	35,50	95,50	79,04	63,75

Le temps signé par « 0 », au tableau I, inclus de même, le temps nécessaire pour que les conditions isothermiques soient atteintes. Les valeurs, présentées au tableau I, sont utiles pour l'estimation d'efficacité du procès. Cependant, elles doivent être corrigées pour les calculs nécessaires pour l'analyse cinétique du procès.

Les isothermes déterminées dans la partie expérimentale, du procès d'hydrolyse de sulfate d'aluminium dans les solutions neutres et de faible acidité, sont illustrées aux figures 2 et 3, pour les températures de 200 et 230 °C, et pour la concentration de la solution initiale de 2 g/l. Les figures montrent la variation du degré d'hydrolyse obtenu en fonction du temps de la réaction. Le degré d'hydrolyse a été calculé d'après le changement de la concentration des ions d'aluminium, la courbe 1, et d'après le changement de la concentration de H₂SO₄ libéré, la courbe 2. Les relations analogues, à ceux illustrées aux figures 2 et 3, ont été obtenues pour les autres systèmes examinés à des températures de 140 et 200 °C et de la concentration de 5 et 10 Al/l.

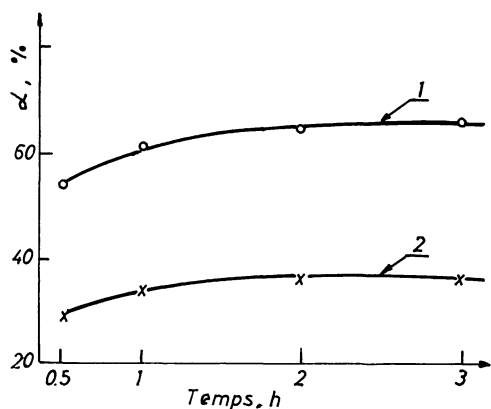


Fig. 2. — Variation du degré d'hydrolyse en fonction du temps, pour la solution de 2 g Al/l. à 200 °C. La courbe (1) calculée d'après Al³⁺, la courbe (2) calculée d'après SO₄²⁻

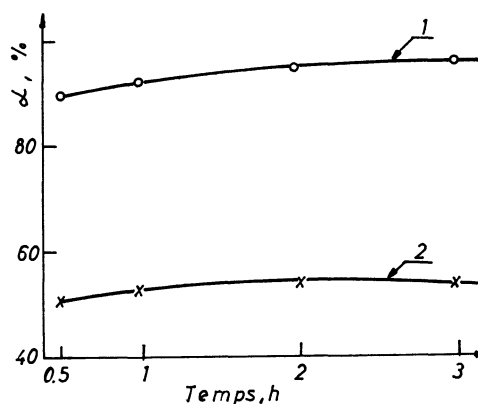
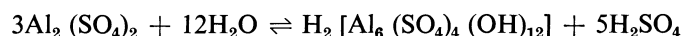


Fig. 3. — Variation du degré d'hydrolyse en fonction du temps pour la solution de 2 g Al/l. à 230 °C. La courbe (1) calculée d'après Al³⁺, la courbe (2) calculée d'après SO₄²⁻

Selon les explications théoriques, le degré d'hydrolyse a augmenté particulièrement avec l'accroissement de la température. On peut remarquer que la valeur finale du degré d'hydrolyse a été atteinte dans une période de temps relativement courte. La figure 3 montre que la valeur $\alpha = 91\%$ a été atteinte déjà au point du temps 0,5. La valeur en équilibre, dans ces conditions, était $\alpha = 95,5\%$. La différence du degré d'aluminium hydrolysé, calculé d'après les Al-ions et d'après H₂SO₄ libéré (la fig. 2 et 3, la courbe 2) montre que le produit d'hydrolyse contient dans sa structure des SO₄-ions, c'est-à-dire, que le produit est le sel basique d'aluminium.

L'augmentation de la concentration d'Al-ion dans la solution neutre initiale, réduit la quantité relative d'aluminium hydrolysé (fig. 4). Le même effet montre H₂SO₄ libre, introduit dans la solution initiale (fig. 5), ce qui peut être expliqué par l'équation :



laquelle montre que la quantité augmentée de H₂SO₄, soit ajoutée ou libérée au cours du procès, déplace l'équilibre à gauche.

Ces résultats montrent qu'en cas d'utilisation pratique de ce procès, il serait indispensable que l'acide libéré soit neutralisé. Il faut noter que la récupération de cet acide et son retour dans le procès — dans le cas de neutralisation — deviennent plus difficile.

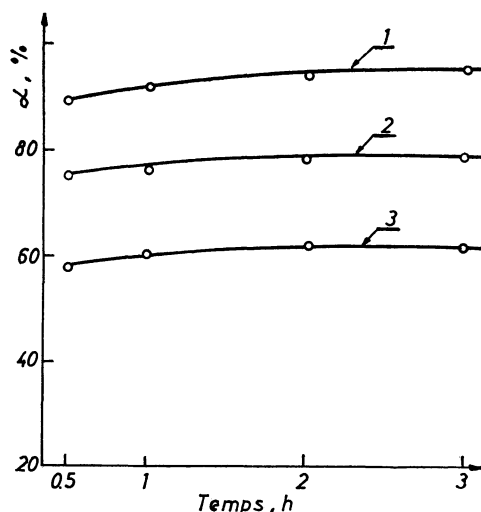


Fig. 4. — L'effet d'Al-ion sur le degré d'hydrolyse à 230 °C.
La courbe (1): 2 g Al³⁺/l.
La courbe (2): 5 g Al³⁺/l.
La courbe (3): 10 g Al³⁺/l.

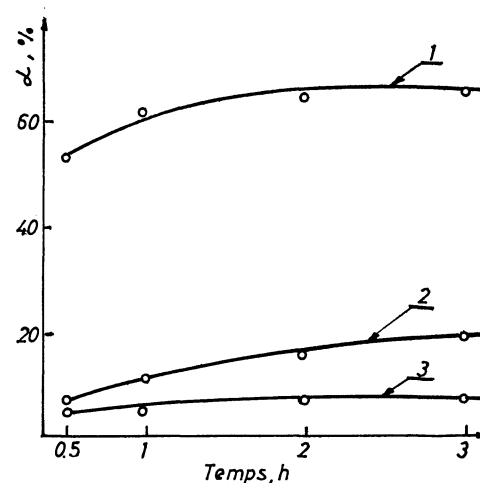


Fig. 5. — L'effet de H₂SO₄ de la solution initiale sur le degré d'hydrolyse à 200 °C.
La courbe (1): 0 g H₂SO₄/l.
La courbe (2): 5 g H₂SO₄/l.
La courbe (3): 10 g H₂SO₄/l.

4.1. La formulation quantitative de la cinétique du procès d'hydrolyse de sulfate d'aluminium

Afin de faire la description mathématique de la cinétique du procès d'hydrolyse, nous avons fait la supposition que sa réaction est de premier ordre et que, selon ce fait, la vitesse du procès est proportionnelle à la concentration d'Al-ion dans la solution:

$$\frac{dC}{dt} = -K.C_{Al^{3+}} \quad (9)$$

Par l'introduction des conditions initiales et par la solution de l'équation (9), on obtient l'expression finale

$$\ln(1 - \alpha_{cor}) = -K.t \quad (10)$$

Pour l'usage de l'équation (10) il est indispensable, à cause de la réaction qui se passe au cours du chauffage avant que la température soit atteinte, d'introduire des valeurs du degré d'hydrolyse corrigées:

$$\alpha_{cor.} = (\alpha - \alpha_0) \frac{C_0}{C_{t_0}} = \frac{C_{t_0} - C_t}{C_0} \cdot \frac{C_0}{C_{t_0}} \quad (11)$$

ou:

$$\alpha = \frac{C_0 - C_t}{C_0}; \alpha_0 = \frac{C_0 - C_{t_0}}{C_0}; \alpha_{cor.} = \frac{C_{t_0} - C_t}{C_{t_0}}$$

ou: α_{cor} - les valeurs du degré d'hydrolyse corrigées.

α - les degrés d'hydrolyse présentés au tableau I.

α_0 - Le degré d'hydrolyse au moment où la température constante a été atteinte (tableau I).

C_t - la concentration d'Al³⁺ dans le temps examiné.

C_0 - la concentration d'Al³⁺ dans la solution initiale.

C_{t_0} - la concentration d'Al³⁺ au moment où la température constante a été atteinte ($t = 0$, tableau I).

Les résultats d'analyse cinétique ayant utilisé les degrés d'hydrolyse corrigés, illustrés graphiquement par les variables de l'équation (10), donnent la ligne linéaire (fig. 6). C'est la preuve de la supposition, et en même temps, la preuve que l'hydrolyse de sulfate d'aluminium — dans les conditions de nos recherches — est le modèle cinétique de la réaction du premier ordre, et que sa vitesse est définie mathématiquement, par l'équation (10).

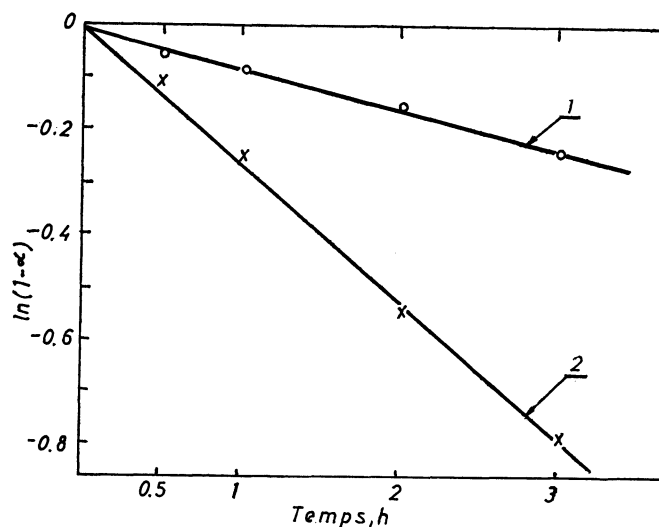


Fig. 6. — Variation de $\ln(1-\alpha_{\text{cor.}})$ en fonction du temps de la réaction d'hydrolyse
 La courbe 1: 10 g Al/l, $t = 200^\circ\text{C}$
 La courbe 2: 2 g Al/l, $t = 230^\circ\text{C}$

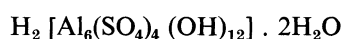
4.2. L'identification du produit d'hydrolyse

La nature du produit d'hydrolyse séparé après que l'état d'équilibre a été atteint, a été étudiée par l'intermédiaire des résultats d'analyse chimique, du bilan de matériel du soufre, RX analyse, analyse thermique différentielle et analyse thermopondérale. Les résultats ont montré que pendant tout intervalle des conditions variables utilisées dans la partie expérimentale de nos recherches, la nature du produit ne changeait pas. Le produit, est en effet, le sulfate d'aluminium basique, dont le diffractogramme ainsi que les thermogrammes, sont illustrés en figures 7 et 8.

La formule empirique du composé obtenu, peut être écrite de façon suivante:



ou, encore de façon plus exacte:



La formule qui exprime en total $9\text{H}_2\text{O}$, ne représente pas exactement la forme hydrogénique d'alunite — le produit d'hydrolyse. Le H_2O présent n'est pas équivalent ni au point structural ni énergétique. De $9\text{H}_2\text{O}$, il n'y a que $7\text{H}_2\text{O}$ qui correspond à l'eau constitutionnel dans la structure, tandis que pour $2\text{H}_2\text{O}$ on pourrait supposer qu'ils représentent « l'eau zéolitique ». Sous le terme « l'eau zéolitique » nous pensons à l'eau inclus dans le ion hydronium H_3O^+ , qui se trouve dans la structure de H-alunite. Le potassium de la structure de K-alunite peut être substitué de façon isostructurale par H_3O^+ , car ils ont les mêmes dimensions, $r = 1,30 \text{ \AA}$.

Les thermogrammes indiqués en figure 6, la courbe DTA, indique explicitement qu'à la température de 300°C , l'effet endotherme qui existe, correspond au départ de l'eau « zéolitique », tandis que l'eau constitutionnelle départ à la température de $500-600^\circ\text{C}$. Calculé par la voie stéchiométrique et d'après la courbe TGA (fig. 8), nous avons trouvé qu'il y a 16% de l'eau constitutionnelle et 4,5% de l'eau zéolitique, 20,5% en total. La structure de ce H-alunite sera le sujet de nos études suivantes.

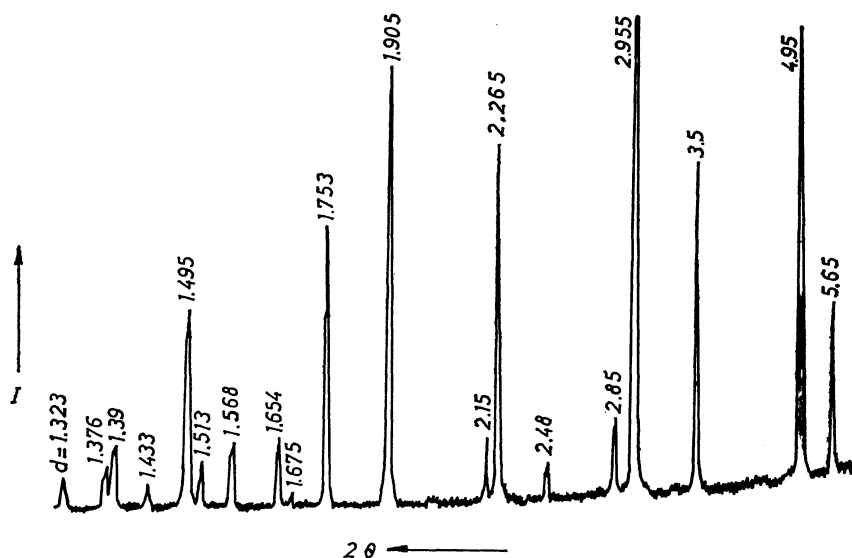


Fig. 7. — Diffractogramme du produit d'hydrolyse en poudre, $\text{CuK}\alpha$ radiation

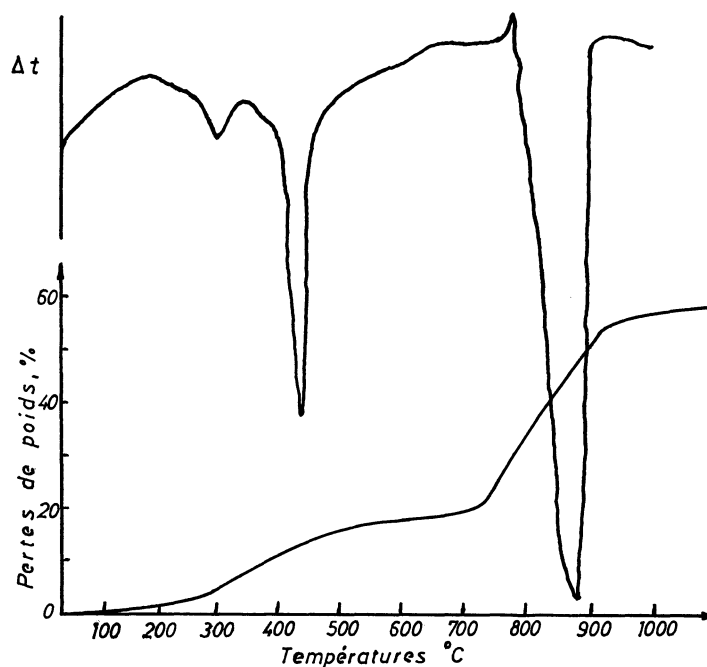


Fig. 8. — Courbe d'analyse thermique différentielle et d'analyses thermopondérale du produit d'hydrolyse

Le diffractogramme, présenté à la figure 7, a indiqué que les effets présents sont caractéristiques seulement pour le minéral alunite, tandis que les formes hydrates d' Al_2O_3 n'ont pas été enregistrées. Ce résultat est en corcordance avec les considérations thermodynamiques, d'après lesquelles les sels basiques des métaux se précipite avant que leurs hydroxydes.

Par la calcination du produit d'hydrolyse à 1 000 °C on obtient $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

5. RÉSUMÉ

L'étude du processus d'hydrolyse d' $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ des solutions aqueuses neutres et de faible acidité n'a pas été étudiée suffisamment dans les régions à des températures et pressions élevées. La nature du produit d'hydrolyse, obtenu dans ces conditions, n'a pas été déterminée d'une façon plus exacte. Le but de notre travail a été de contribuer à la connaissance de ce domaine. Les isothermes de la réaction du processus d'hydrolyse pour les températures de 140, 200 et 230 °C ont été déterminées, ainsi que le cours du processus et les degrés d'hydrolyse. La concentration d'aluminium dans la solution initiale a été relativement basse et elle changeait de 2-10 g/l. Nous avons examiné particulièrement l'effet de H_2SO_4 additionné du début, dont la concentration changeait de 0-20 g/l. Les résultats ont montré que le degré d'hydrolyse décroît avec l'augmentation de la concentration de H_2SO_4 dans la solution et avec l'accroissement de la concentration d'aluminium, tandis qu'il augmente avec la hausse de la température. Nous avons montré qu'il est possible d'atteindre, dans les conditions mentionnées, le degré d'hydrolyse de 95,5% ce qui est d'une importance pratique, aussi que théorique. Les résultats d'analyse cinétique ont montré que le processus correspond au modèle cinétique de la réaction de premier ordre. Le processus a pu être présenté, de façon quantitative, par la relation $\ln(1 - \alpha) = -kt$. Le produit d'hydrolyse obtenu dans les conditions de nos recherches est H-alunite avec $7\text{H}_2\text{O}$ de l'eau de constitution et $2\text{H}_2\text{O}$ de « l'eau zéolitique ».

BIBLIOGRAPHIE

- [1] DAVEY (P. T.) et SCOTT (T. R.), 1962. — *J. Apl. Sci.*, 13, 4, p. 229.
- [2] ZAPOLYSKIY (A. K.) i SAZIN (V. S.), 1971. — *Ukrain. Himich Zurn.*, 37, 4, p. 378.
- [3] SAZIN (V. S.) et al., 1966. — *Ibid*, 32, 1, p. 95.
- [4] ZAPOLYSKIY (A. K.) et al., 1966. — *Ibid*, 32, 11, p. 1222.
- [5] ZAPOLYSKIY (A. K.), 1967. — *Ibid*, 33, 8, p. 805.
- [6] YOUNG (P.), 1970. — Avial Univ. Microfilms, *Ann. Arbor.*, Mich., No. 70-11.940, from Diss, *Abstr. Int. B*, 31, 1, p. 224.
- [7] BRETSZNAJEER (S.) et al., 1955. — *Przem. Chem.*, 11, 2, p. 89.
- [8] TANABE, 1955. — *J. Chrom. Soc. Japon*, 75, 8, p. 954.
- [9] GREYVER (N. S.), KLUSHIN (D. N.), STRIGIN (I. A.), 1961. — *Osnovy Metalurgii*. I (en russe), *Metalurgizdat*, Moscou.
- [10] HEIFEC (V. V.) et ROTINYAN (A. L.), 1967. — *Z.P.H.*, 40, 6, p. 920.

*Faculté de Technologie et de Métallurgie
Karnegijeva 4, Belgrade, Njegoseva 12 (Yougoslavie)*