

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ЖУРНАЛ ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

ТОМ 86

ВЫПУСК 1

ЯНВАРЬ

2013



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ

«НАУКА»



ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ГИДРОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФЕЛИНОВ НА ГЛИНОЗЕМ

© В.Г.Казаков¹, В.А.Липин², В.А.Матвеев³, Д.В.Майоров³, В.Н.Коровин³

¹Санкт-Петербургский государственный университет растительных полимеров

²Санкт-Петербургский государственный политехнический университет

³Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН, Апатиты
E-mail: vadim.lipin@km.ru

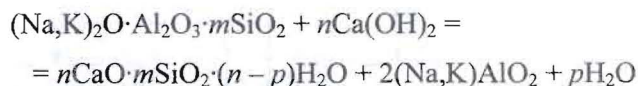
Поступило в Редакцию 5 октября 2012 г.

Приведено технологическое обоснование схемы переработки нефелинов гидрохимическим методом. В этом процессе кремнезем переходит в гидросиликат кальция в автоклавных условиях при низкой концентрации каустической щелочи. Это позволяет вести процесс при высокой регенерации теплоты и низком расходе пара на выпаривание раствора. Исследовано совместное влияние температуры, времени выщелачивания и концентрации каустической щелочи в растворе на извлечение глинозема. При планировании экспериментов использовался ротатбельный композиционный план второго порядка.

Переработку нефелинового концентрата на глинозем ведут способом спекания. Этот способ характеризуется высокими энергетическими затратами, главным образом в виде топлива при спекании шихты. Получение глинозема по этому способу является рентабельным лишь при комплексной переработке нефелинового концентрата на глинозем, содопродукты, цемент и другие вещества [1, 2], поэтому способ спекания для высококремнистого сырья находит ограниченное применение.

Альтернативой способу спекания при переработке нефелинов на глинозем является гидрохимический метод (см. схему) [3, 4]. Согласно этому методу нефелин обрабатывается щелочным раствором при температуре выше 230°C в присутствии извести с переводом алюминия в растворенное состояние и последующим выделением из раствора гидроксида алюминия. Использование гидрохимического способа переработки нефелина позволяет более чем в 2 раза снизить энергетические затраты на переработку нефелина на глинозем. Однако промышленная реализация способа сдерживается необходимостью использования высоких концентраций каустического раствора для обработки исходного сырья и связанными с этим трудностями аппаратного оформления процесса в целом.

Один из вариантов гидрохимического метода, в котором концентрация щелочи может быть снижена до значений менее 160 г·дм⁻³ в пересчете на Na₂O_к, предусматривает перевод кремнезема из нефелина в кальциевый гидросиликат по суммарной реакции



и перевод алюминия в раствор (см. схему). В этих условиях также можно вести процесс гидрохимической переработки сырья при высокой степени регенерации теплоты автоклавной пульпы и низком расходе пара на выпаривание раствора.

Цель работы – выявление оптимального сочетания параметров: концентрации применяемых для разложения нефелинов растворов, температуры, времени выщелачивания – для достижения максимально возможного извлечения оксида алюминия в раствор.

Экспериментальная часть

При планировании эксперимента ставилась задача получения зависимостей, отражающих взаимное влияние температуры, концентрации каустической

Схема переработки нефелинового сырья гидрохимическим способом

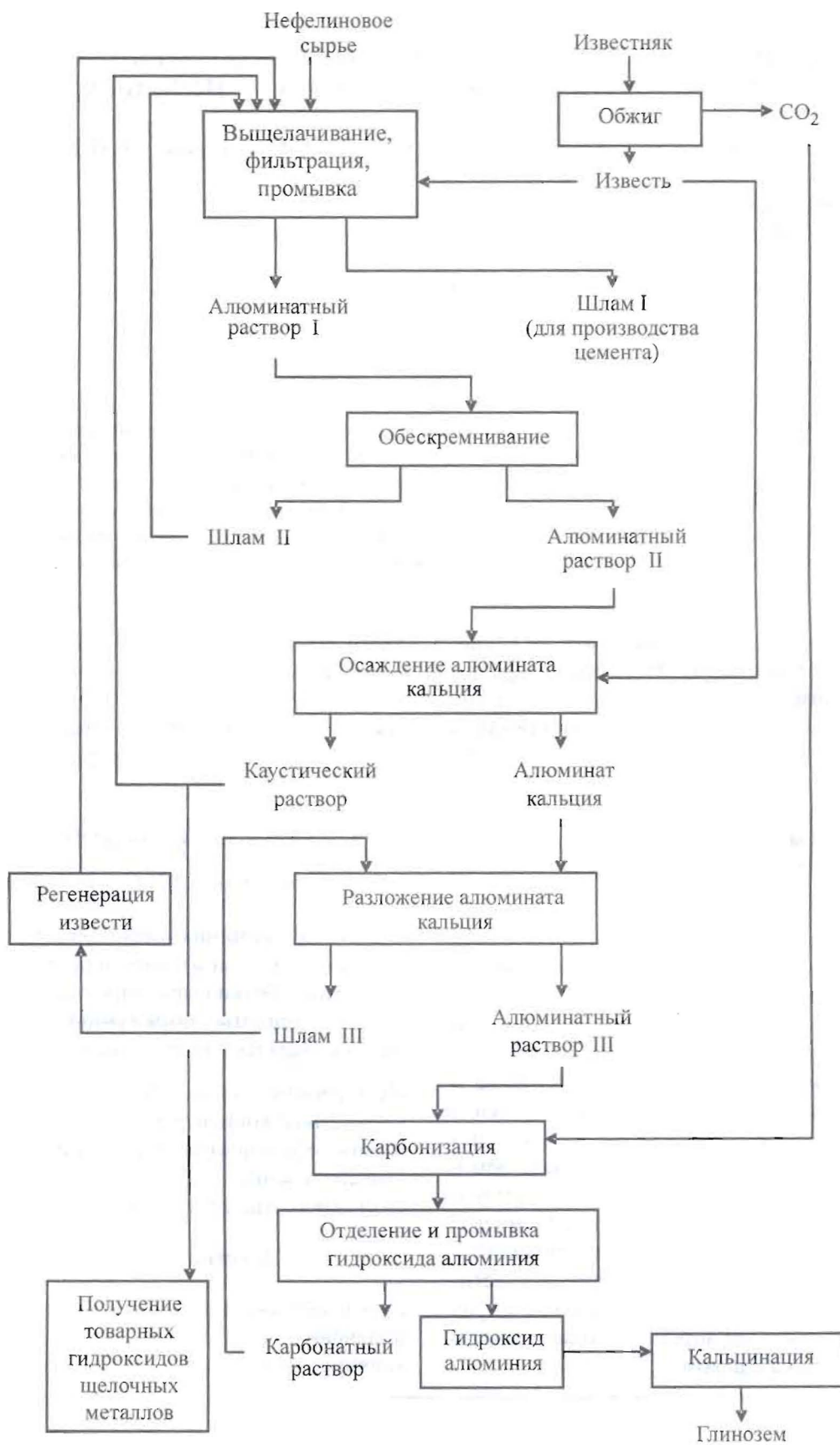


Таблица 1
Факторы и уровни их варьирования

Фактор	Уровень			Звездная точка	
	низкий -1	основной 0	верхний +1	-1.682	+1.682
Температура выщелачивания T , °C	290	300	310	283	317
Концентрация каустической щелочи $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кш}}$ в пульпе, г·дм ⁻³	100	120	140	86	154
Время выщелачивания τ , мин	40	80	120	13	147

Таблица 2
Условия проведения эксперимента

№ опыта	T	$\text{Na}_2\text{O}_{\text{кш}}$	τ
1	-1/290	-1/100	-1/40
2	+1/310	-1/100	-1/40
3	-1/290	+1/140	-1/40
4	+1/310	+1/140	-1/40
5	-1/290	-1/100	+1/120
6	+1/310	-1/100	+1/120
7	-1/290	+1/140	+1/120
8	+1/310	+1/140	+1/120
9	-1.682/283	0/120	0/80
10	+1.682/317	0/120	0/80
11	0/300	-1.682/86	0/80
12	0/300	+1.682/154	0/80
13	0/300	0/120	-1.682/13
14	0/300	0/120	+1.682/147
15	0/300	0/120	0/80
16	0/300	0/120	0/80
17	0/300	0/120	0/80
18	0/300	0/120	0/80
19	0/300	0/120	0/80
20	0/300	0/120	0/80

щелочи в обратном растворе и времени выщелачивания на извлечение глинозема. Для этого использовали ротатбельный композиционный план второго порядка [5]. Полученные в результате эксперимента данные обрабатывали в виде регрессионных уравнений второго порядка.

В качестве исходного сырья использовали кольский нефелиновый концентрат, содержащий (мас%): Al_2O_3 – 28.3, SiO_2 – 43.9, Na_2O – 12.4, K_2O – 7.7, CaO – 1.3, Fe_2O_3 – 3.4.

В качестве исходного принимали раствор, приготовленный путем растворения каустической щелочи в воде до значений, приведенных в табл. 1. Расчетное молярное отношение $(\text{Na},\text{K})_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ принято равным 7. Количество извести, вводимое на выщелачивание, рассчитывали на получение молярного отношения $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2$.

Приготовление шихты, проведение эксперимента и обработку данных по извлечению глинозема осуществляли по стандартной методике [2].

Технологические параметры процесса, факторы и интервалы их варьирования приведены в табл. 1, 2. Функцией отклика в каждом эксперименте являлось извлечение глинозема.

В экспериментах определяли химические составы жидких и твердых фаз: в растворах $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кш}}$, Al_2O_3 , SiO_2 ; в нефелиновом концентрате и шламе $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ (в пересчете на Na_2O), Al_2O_3 , SiO_2 , CaO . Контролируемыми параметрами являлись температура и время выщелачивания. По итогам анализа твердых и жидких фаз определяли извлечение Al_2O_3 в раствор.

Связь кодированных значений с натуральными определяется из выражений

Таблица 3

Результаты экспериментов
Масса сырья 4, СаО – 3.3 г

№ опыта	$V_{\text{NaOH, мл}}$ ($C_{\text{Na}_2\text{O}_{\text{кв}}}$, г·дм^{-3})	$T, ^\circ\text{C}$	τ , мин	Извлечено Al_2O_3 (по осадку), %
1	36.1 (100)	290	40	22.7
2	36.1 (100)	310	40	75.6
3	25.8 (140)	290	40	10.6
4	25.8 (140)	310	40	56.9
5	36.1 (100)	290	120	20.4
6	36.1 (100)	310	120	17.3
7	25.8 (140)	290	120	16.6
8	25.8 (140)	310	120	35.4
9	30.1 (120)	283	80	23.0
10	30.1 (120)	317	80	79.9
11	42.0 (86)	300	80	31.3
12	23.5 (154)	300	80	33.0
13	30.1 (120)	300	13	11.3
14	30.1 (120)	300	147	17.5
15	30.1 (120)	300	80	15.2

$$X_2 = (X_i - X_0)/\Delta X = (X_i - 120)/20, \text{ г·л}^{-1};$$

$$X_1 = (X_i - X_0)/\Delta X = (X_i - 300)/10, ^\circ\text{C};$$

$$X_3 = (X_i - X_0)/\Delta X = (X_i - 80)/40, \text{ мин.}$$

Результаты эксперимента приведены в табл. 3.

В результате обработки экспериментальных данных получено регрессионное уравнение

$$\begin{aligned} Y = & 15.1874 + 15.9851X_1 - 1.7756X_2 - 3.1792X_3 + \\ & + 12.7896X_1^2 + 2.8808X_1X_2 - 11.3842X_1X_3 + \\ & + 4.8117X_2^2 + 6.5767X_2X_3 - 1.8251X_3^2, \end{aligned}$$

где $X_1 - T, ^\circ\text{C}$; $X_2 - c_{\text{Na}_2\text{O}}, \text{ г·дм}^{-3}$; $X_3 - \tau$, мин.

Математическую модель исследовали при положительном значении произведений сомножителей при

коэффициентах. Анализ полученной модели показывает, что при линейных эффектах наиболее значимый коэффициент (15.9851) при температуре выщелачивания (X_1). Влияние температуры усиливается квадратичным членом (12.7896), а также влиянием концентрации каустической щелочи (2.8808), но в то же время существенно ослабляется коэффициентом, определяющим также влияние времени выщелачивания (11.3842).

Коэффициент 3.1792 – это второй по величине коэффициент при линейных эффектах, влияющий на извлечение глинозема. Он связан с продолжительностью выщелачивания (X_3). Из уравнения следует, что увеличение продолжительности выщелачивания оказывает негативное влияние на извлечение глинозема. Исключение составляет коэффициент совместного влияния (6.5767) времени и концентрации каустической щелочи на извлечение глинозема.

Коэффициент 1.7756 – это третий по величине коэффициент при линейных эффектах, учитывающий влияние концентрации каустической щелочи (X_2) на извлечение глинозема. Несмотря на то что коэффициент при линейном эффекте имеет отрицательную величину, т.е. приводит к снижению извлечения глинозема, концентрация раствора каустической щелочи положительно влияет на извлечение глинозема за счет ее взаимодействия с другими составляющими. При совместном влиянии концентрации и температуры величина коэффициента составляет 2.8808, при учете времени выщелачивания – 6.5767, при квадратичном члене – 4.8117.

Поскольку на извлечение глинозема влияют несколько факторов, рассмотрим влияние каждого из них при постоянном значении других факторов.

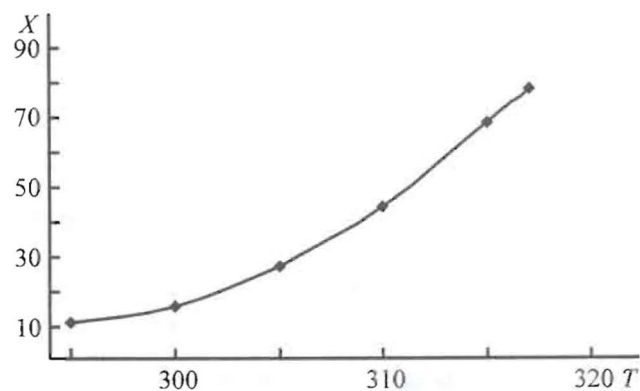


Рис. 1. Влияние температуры выщелачивания $T (^\circ\text{C})$ на извлечение Al_2O_3 X (%) при концентрации $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кв}}$ в растворе 120 г·дм^{-3} и времени выщелачивания 80 мин.

Как видно из рис. 1, минимальный выход глинозема (10%) соответствует температуре 295°C. С ростом температуры извлечение глинозема резко повышается и достигает максимума (79.9%) при наибольшей температуре эксперимента (317°C).

Таким образом, максимальный выход глинозема из нефелинового концентрата при молекулярном отношении $\text{CaO/SiO}_2 = 2$ получен при следующих параметрах: температура выщелачивания 317°C, концентрация каустической щелочи в растворе 120 г·дм⁻³, продолжительность выщелачивания 80 мин.

В проведенных экспериментах выход глинозема составил около 80%. По характеру кривой (рис. 1) можно было ожидать дальнейшего повышения степени извлечения глинозема. Максимальное извлечение глинозема (82.3%) удалось получить при следующих режимных параметрах: температура выщелачивания 343°C, концентрация каустической щелочи 80 г·дм⁻³, время выщелачивания 40 мин.

На рис. 2 приведена зависимость извлечения глинозема от концентрации каустического раствора при температурах 310, 312 и 314°C и времени выщелачивания 80 мин. В исследуемом интервале температур повышение концентрации оказывает благоприятное влияние на извлечение.

На рис. 3 приведена зависимость извлечения глинозема от времени выщелачивания при тех же температурах и концентрации каустической щелочи 120 г·дм⁻³. Из рис. 3 следует, что в исследуемом интервале параметров увеличение продолжительности негативно влияет на извлечение глинозема.

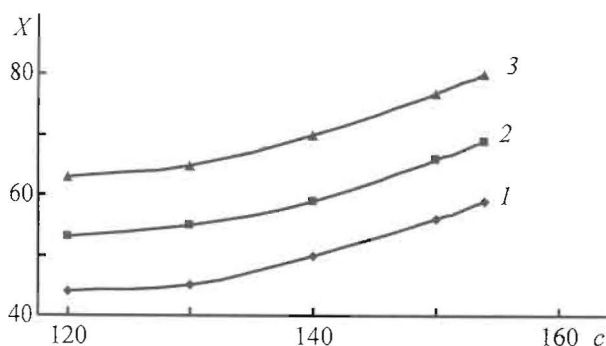


Рис. 2. Влияние концентрации $\text{Na}_2\text{O}_{\text{ку}}$ в растворе c (г·дм⁻³) на извлечение Al_2O_3 X (%) при времени выщелачивания 80 мин.

Температура выщелачивания (°C): 1 – 310, 2 – 312, 3 – 314; то же для рис. 3.

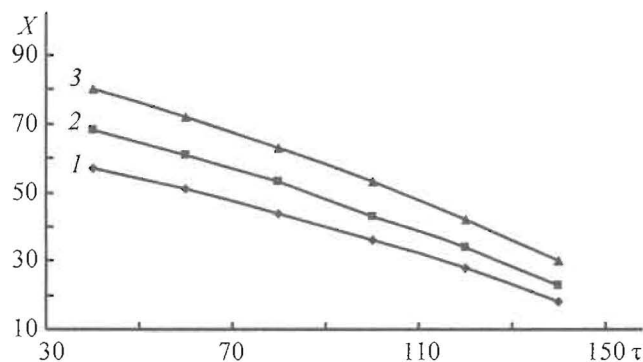


Рис. 3. Влияние времени выщелачивания τ (мин) на извлечение Al_2O_3 X (%) при концентрации $\text{Na}_2\text{O}_{\text{ку}}$ в растворе 120 г·дм⁻³.

Из полученных зависимостей взаимного влияния температуры, концентрации и продолжительности следует, что при использовании растворов с концентрацией Na_2O 140 г·дм⁻³ в результате разложения нефелинов требуется больше времени для выщелачивания, чем при использовании более разбавленных растворов. Так, при концентрации Na_2O в растворе 113 г·дм⁻³ извлечение глинозема и щелочи достигает 86% за 30 мин взаимодействия. Этот же результат получен при использовании щелочных растворов с концентрацией Na_2O 124 и 140 г·дм⁻³ соответственно за 2 и 6 ч. Такой неожиданный эффект можно объяснить образованием гидродвухкальциевого силиката. При концентрации Na_2O 140 г·дм⁻³ разложение нефелина с образованием гидродвухкальциевого силиката происходит через промежуточную фазу – натриево-кальциевый гидросиликат $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, который затем медленно перекристаллизуется в гидродвухкальциевый силикат под влиянием избытка гидроксида кальция. После взаимодействия в течение 4 ч осадки практически полностью состоят из гидродвухкальциевого силиката. Обработка нефелина раствором 113 г·дм⁻³ Na_2O приводит к образованию гидродвухкальциевого силиката непосредственно, без образования промежуточной фазы.

Полученные зависимости и математическая модель на их основе позволяют рекомендовать для переработки кольского нефелинового концентрата температуру выщелачивания 300–320°C, концентрацию раствора каустической щелочи 100–120 г·дм⁻³, время выщелачивания 60–80 мин. Выбор температуры определяется главным образом аппаратным оформлением. Например, для выщелачивания может быть использован трубчатый реактор высокотемпературного выщелачивания, применяемый на действующих глиноземных предприятиях для вы-

щелачивания боксита. Определяющую роль в выборе аппаратурного оформления гидрохимического способа играет теплообменная аппаратура контура регенерации теплоты.

Выводы

1. Проведены исследования взаимного влияния на извлечение глинозема основных параметров переработки нефелина гидрохимическим методом при низких концентрациях каустической щелочи с использованием ротатбельного композиционного плана второго порядка.
2. Для переработки кольского нефелинового концентрата могут быть рекомендованы температура выщелачивания 300–320°C, концентрация раствора каустической щелочи 100–120 г·дм⁻³, время выщелачивания 60–80 мин.

Список литературы

- [1] Лайнер А.И., Еремин Н.И., Лайнер Ю.А., Певзнер И.З. Производство глинозема. М.: Металлургия, 1978. 340 с.
- [2] Арлюк Б.И., Лайнер Ю.А., Пивнев А.И. Комплексная переработка алюминийсодержащего сырья. М.: Металлургия, 1994. 384 с.
- [3] Ни Л.П., Райзман В.Л. Комбинированные способы переработки низкокачественного алюминиевого сырья. Алма-Ата: Наука, 1988. 256 с.
- [4] Сажин В.С. Новые гидрохимические способы комплексной переработки алюмосиликатов и высококремнистых бокситов. М.: Металлургия, 1988. 213 с.
- [5] Хартман К., Лецкий Э., Шефнер В. и др. Планирование эксперимента в исследовании технологических процессов. М.: Мир, 1977. 552 с.