

В.В.РАДЬКО, студент, radkofazenda@rambler.ru

Санкт-Петербургский государственный горный институт (технический университет)

V.V.RADKO, student, radkofazenda@rambler.ru

Saint Petersburg State Mining Institute (Technical University)

ДЕКОМПОЗИЦИЯ КАЛИЙСОДЕРЖАЩИХ АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ

Представлены материалы экспериментальных исследований по кинетике декомпозиции алюминатных растворов в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ с использованием затравки карбонизационного гидроксида алюминия. Приведены результаты лазерного микроанализа продукционных осадков. Показана корреляционная связь степени разложения алюминатных растворов и среднего медианного диаметра частиц полученного гидроксида алюминия.

Ключевые слова: алюминатный раствор, декомпозиция, калий, способ Байера, каустический модуль, нефелин, алюминат-ионы.

PRECIPITATION OF ALUMINA LIQUOR INCLUSIVE POTASSIUM

The materials of experimental research on alumina liquor precipitation kinetics in system $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ using carbonated alumina hydroxide as a seed are presented. Particle size distribution (PSD) analyses of settling products are given. Correlation link of alumina liquor decomposition degree and average median diameter of received aluminum hydroxide are shown.

Key words: alumina liquor, precipitation, potassium, Bayer process, caustic ratio, nepheline, aluminate ions.

Значительная часть алюминиевой промышленности Российской Федерации работает на низкокачественном алюминиевом сырье различных типов. При этом до 40 % отечественного глинозема производится из щелочных алюмосиликатов в составе нефелиновых руд и концентратов. Существенным недостатком применяемых технологических схем переработки высококремнистого алюминиевого сырья является низкий выход глинозема требуемой крупности. Например, при переработке нефелиновых концентратов не более 30 % производимой продукции, и то частично, соответствует международным требованиям алюминиевой отрасли. При этом скорость разложения производственных алюминатных растворов остается достаточно низкой. На ведущих отечественных предприятиях, работающих по способу Байера, общая продолжительность

декомпозиции составляет 50-60 ч, что вызывает существенный рост затрат по данному переделу.

Таким образом, улучшение показателей передела разложения алюминатных растворов представляет собой актуальную технологическую задачу современного глиноземного производства. Влияние традиционных технологических факторов (концентрация, каустический модуль раствора, температура, дозировка затравки и т.д.) на разложение алюминатных растворов, достаточно хорошо изучено и используется на практике. В то же время технические возможности, заложенные в использовании такого подхода для улучшения показателей осаждения продукционного гидрата, имеют существенные ограничения, что приводит к необходимости поиска новых технологических факторов, значимых для данного передела.

Из производственной практики и ряда публикаций известно, что присутствие калия оказывает существенное влияние на показатели декомпозиции алюминатных растворов, но количественная оценка этого влияния отсутствует [4, 6, 7]. В связи с этим представляет значительный интерес получение экспериментальных данных по кинетике разложения алюминатных растворов, содержащих различные мольные доли Na_2O и K_2O .

Все лабораторные опыты проводились в однотипных условиях по способу приготовления алюминатных растворов и технологии их разложения. Применительно к планируемым опытам по декомпозиции алюминатных растворов нами была разработана методика выполнения экспериментальных исследований. Ключевыми элементами этой методики являются:

- приготовление концентрированных натриевых и калиевых алюминатных растворов, устойчивых при температуре хранения в лаборатории;
- приготовление разбавленных растворов требуемой концентрации, с заданным каустическим модулем и мольной долей K_2O в растворе;
- выполнение опытов по декомпозиции алюминатных растворов продолжительностью 24 ч;
- отделение гиббситового осадка фильтрованием, его промывка и сушка.

По отдельной методике выполнялась подготовка затравочного гидроксида алюминия. Эта методика, прежде всего, обеспечивала модельность условий оборота затравки в соответствии с производственными технологическими схемами и стабильность ее физических характеристик. При этом была использована технология двухстадийного виброситового выделения фракции затравочного гидроксида алюминия крупностью $-60 + 40$ мкм и его гидрохимической обработки алюминатным раствором с постоянным каустическим модулем, отвечающим составу раствора в конце декомпозиции и соответствующей мольной доле K_2O (*n*).

Лабораторные опыты по декомпозиции алюминатных растворов выполнялись в реакторах из нержавеющей стали объемом

1,2 л, с регулируемым перемешиванием и температурой. Все опыты проводились при постоянной температуре 60 °С, постоянном составе исходных алюминатных растворов по концентрации Al_2O_3 и каустическому модулю, равному 1,6. Анализ алюминатных растворов на содержание оксида алюминия, общей и каустической щелочи выполнялся по отраслевой методике, включающей кислотно-основное титрование при определении щелочей и обратное комплексометрическое титрование при определении алюминия.

На рис.1-4 приведены результаты по кинетике декомпозиции алюминатных растворов, отличающихся мольной долей K_2O в смеси K_2O и Na_2O .

Степень разложения рассчитывалась по упрощенной формуле как отношение разности начальной и конечной концентрации алюминатного раствора, отнесенной к начальной концентрации Al_2O_3 . Графическая обработка результатов как функции молекулярного состава растворов для времени разложения от 1,5 до 24 ч приведена на рис.3.

Сложный вид полученных функциональных зависимостей не имеет простого объяснения и, скорее всего, может трактоваться как результат изменения физико-химических свойств алюминатных растворов, приводящих к смене механизма декомпозиции. По результатам ранее выполненных экспериментальных исследований в области технологических составов алюминатных растворов установлены две основные формы алюминатных ионов [1-3, 5]. При этом исследователи отмечали, что в растворах с концентрацией Al_2O_3 менее 100 г/л основной анионной формой алюминия являются мономеры $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, а при более высоких концентрациях преобладают димеры $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$. Зависимость анионного состава от мольной доли K_2O , а также известные изменения вязкости, плотности, ионной силы и растворимости Al_2O_3 при переходе от натриевых к калиевым алюминатным растворам, по нашему мнению, представляют основную причину установленных зависимостей.

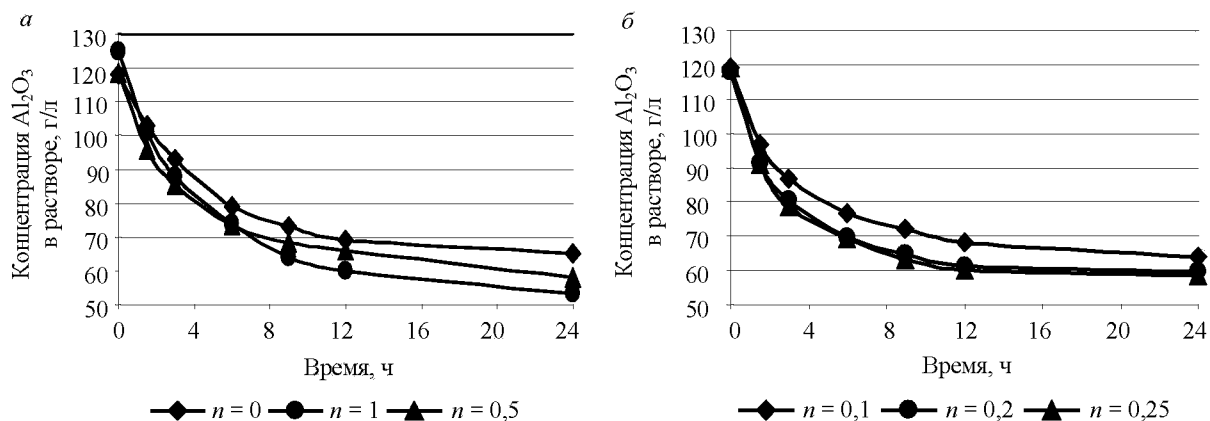


Рис.1. Кинетика декомпозиции алуминатных растворов с различной мольной долей K_2O

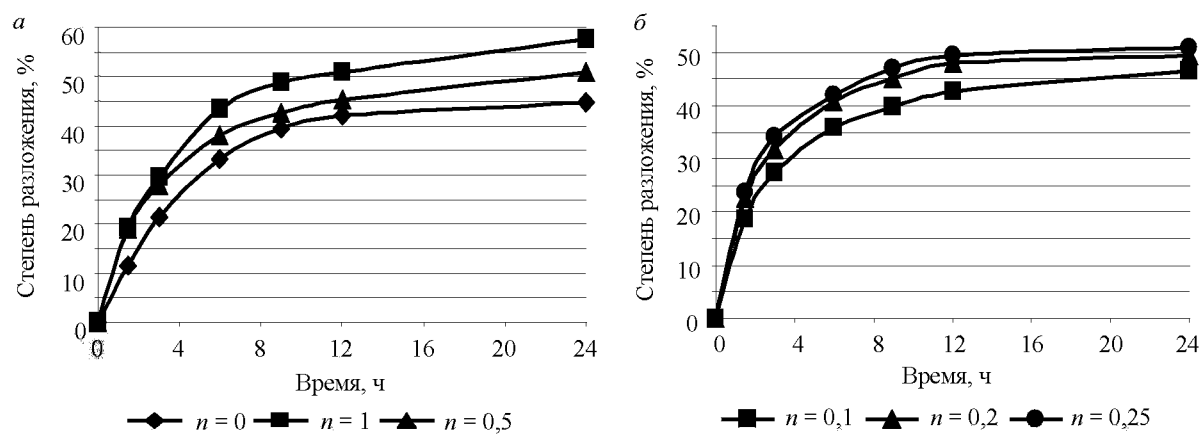


Рис.2. Кинетика декомпозиции алуминатных растворов с различной мольной долей K_2O по степени разложения Al_2O_3

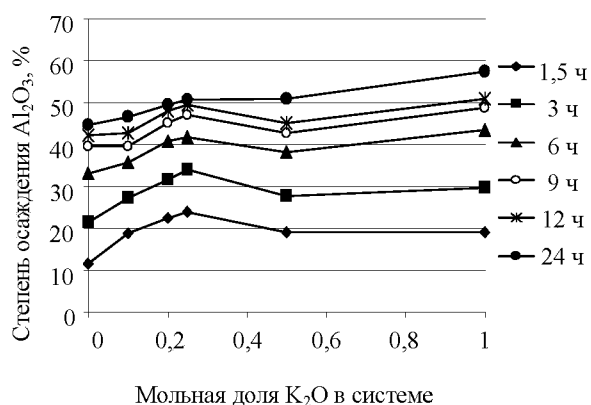


Рис.3. Зависимость степени декомпозиции алуминатных растворов с различной мольной долей K_2O для различного времени разложения

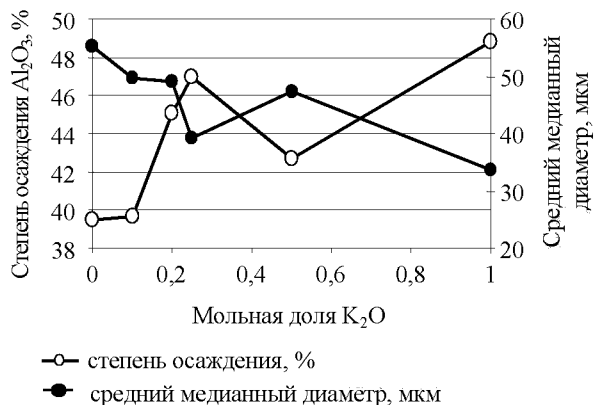


Рис.4. Корреляция среднего медианного диаметра части гидроксида алюминия и степени осаждения Al_2O_3 при декомпозиции алуминатных растворов с различной мольной долей K_2O при продолжительности ожидания 24 ч

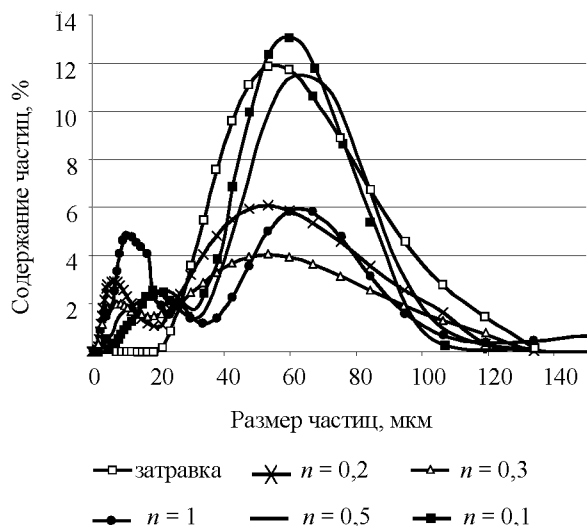


Рис.5. Распределение по крупности осадков гидроксида алюминия полученных при времени декомпозиции 24 ч в растворах с различной мольной долей K_2O

Анализ фракционного состава осадков, полученных по окончании 24-часовой декомпозиции, выполнялся методом лазерного рассеяния на приборе «Mastersizer-2000». Дифференциальные кривые распределения по крупности полидисперсных проб гидроксида алюминия (рис.5) подтверждают закономерное увеличение доли мелких фракций с ростом мольной доли K_2O . Графическая корреляция степени разложения алюминатных растворов, отличающихся мольной долей K_2O , и среднего медианного диаметра конечного гидроксида алюминия (см. рис.4) однозначно устанавливает диспергацию продукционного гидроксида алюминия с увеличением степени разложения алюминатных растворов и как функцию мольной доли K_2O . При этом наиболее сильные изменения фракционного состава осадков наблюдаются только в области чистых калиевых алюминатных растворов.

По результатам проведенных экспериментальных исследований можно сделать следующие основные выводы:

– изменение мольной доли K_2O в щелочных алюминатных растворах вызывает закономерное изменение кинетики и показателей декомпозиции;

– увеличение степени разложения растворов приводит к уменьшению среднего объемного диаметра частиц продукционного гидроксида алюминия.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Исследование границ устойчивости различных алюминат-ионов в системе $Na_2O - Al_2O_3 - H_2O$ / В.Л.Райзман, Л.П.Ни, Ю.К.Власенко, В.И.Невзнер // Комплексное использование минерального сырья. 1986. № 3. С.61-65.
2. О структуре алюминатных ионов / В.Е.Миронов, Л.Н.Павлов, Н.И.Еремин, Т.Я.Коненкова // Цветные металлы. 1969. № 7. С.56-57.
3. Пучков Л.В. Модели алюминатного иона и константы равновесия реакций с участием $Al(OH)_3$ / Л.В.Пучков, О.Х.Чахальян // Журнал прикладной химии. 1978. Т.51. С.1010-1015.
4. Сизяков В.М. Получение гидрооксида алюминия выкручиванием алюминатных растворов при комплексной переработке нефелинсодержащего сырья способом спекания / В.М.Сизяков, М.Н.Смирнов, Г.А.Панаско // Труды ВАМИ. 1978. № 100. С.84-90.
5. Сизяков В.М. Повышение качества глинозема и попутной продукции при переработке нефелинов / В.М.Сизяков, В.И.Корнеев, В.В.Андреев. М.: Metallurgy, 1986. 117 с.
6. Yanli Xie, Qun Zhao, Zhenan Lu, Shiwen Bi. Study on the effect of K_2O on seed precipitation in sodium aluminate liquors // Light Metals. 2006. P.159-163.
7. Yanli Xie, Qun Zhao, Zhenan Lu, Shiwen Bi. Study on negative effect of K_2O on precipitation of gibbsite // Light Metals. 2005. P.219-222.

REFERENCES

1. Rajzman V.L., Vlasenko J.K., Nevzner V.I. Research of borders of stability various aluminate-ions in system $Na_2O - Al_2O_3 - H_2O$ // Complex use of raw mineral materials. 1986. № 3. P.61-65.
2. Mironov V.E., Pavel L.N., Eremin N.I., Konenkova T.J. About structure of aluminate-ions // Nonferrous metals. 1969. № 7. P.56-57.
3. Puchkov L.V., Chahaljan O.H. Models of aluminate-ions and a constant of balance of reactions with participation $Al(OH)_3$ // Magazine of applied chemistry. 1978. V.51. P.1010-1015.
4. Sizjakov V.M., Smirnov M.N., Panasko G.A. Reception of aluminium hydroxide by alumina solutions twisting at complex processing of nepheline raw materials in the way of sintering / VAMI. 1978. № 100. P.84-90.
5. Sizjakov V.M., Kormeyev V.I., Andreev V.V. Improvement of alumina quality and passing production at nepheline processing. Moscow: Metallurgy, 1986. 117 p.
6. Yanli Xie, Qun Zhao, Zhenan Lu, Shiwen Bi. Study on the effect of K_2O on seed precipitation in sodium aluminate liquors // Light Metals. 2006. P.159-163.
7. Yanli Xie, Qun Zhao, Zhenan Lu, Shiwen Bi. Study on negative effect of K_2O on precipitation of gibbsite // Light Metals. 2005. P.219-222.

Научный руководитель д-р техн. наук, профессор В.Н.Бричкин