УДК 669.712

А.В.СТАРШИНОВ
Металлургический факультет,
аспирант кафедры металлургии цветных металлов

ГИДРОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА НЕФЕЛИНОВОГО ШЛАМА ИЗВЕСТКОВЫМ МОЛОКОМ

Приведен химизм взаимодействия щелочных фаз нефелинового шлама с известковым молоком. На основе экспериментальных исследований обоснован технологический режим доизвлечения щелочей из нефелиновых шламов и определены кинетические признаки процесса, позволяющие говорить о его ионообменной природе.

Chemical interaction of alkaline phases of nepheline pulp with lime milk is described. A technical regime of additional alkali recovery from nepheline pulp is justified on the basis of experimental studies and kinetic qualities of the process proving its ion-exchange nature are determined.

Обязательным этапом технологии производства глинозема из нефелиновых концентратов является утилизация нефелинового шлама, что обеспечивает повышение экономической эффективности переработки и решение экологических проблем. Благоприятный состав нефелинового шлама, состоящего более чем на 90 % из конечных и промежуточных фаз обжига портландцементного клинкера, обеспечивает снижение энергозатрат при его производстве на 20-25 % по сравнению с классической технологией производства цемента. В то же время состав портландцемента не соответствует требованиям «Гипроцемента», что связано с недопустимо высоким содержанием щелочей. Их присутствие в нефелиновом шламе является следствием того, что исходное сырье представлено щелочными алюмосиликатами и в процессе переработки щелочи полностью не извлекаются, переходя в шлам в виде первичных и вторичных гидроалюмосиликатов, щелочно-кальциевых силикатов и ряда твердых растворов.

Применительно к бокситовым шламам байеровского производства технология извлечения щелочей достаточно хорошо изучена. В ней извлечение щелочи из гидроалюмосиликата натрия обеспечивается за счет обработки красного шлама известью. При этом протекает следующая суммарная реакция:

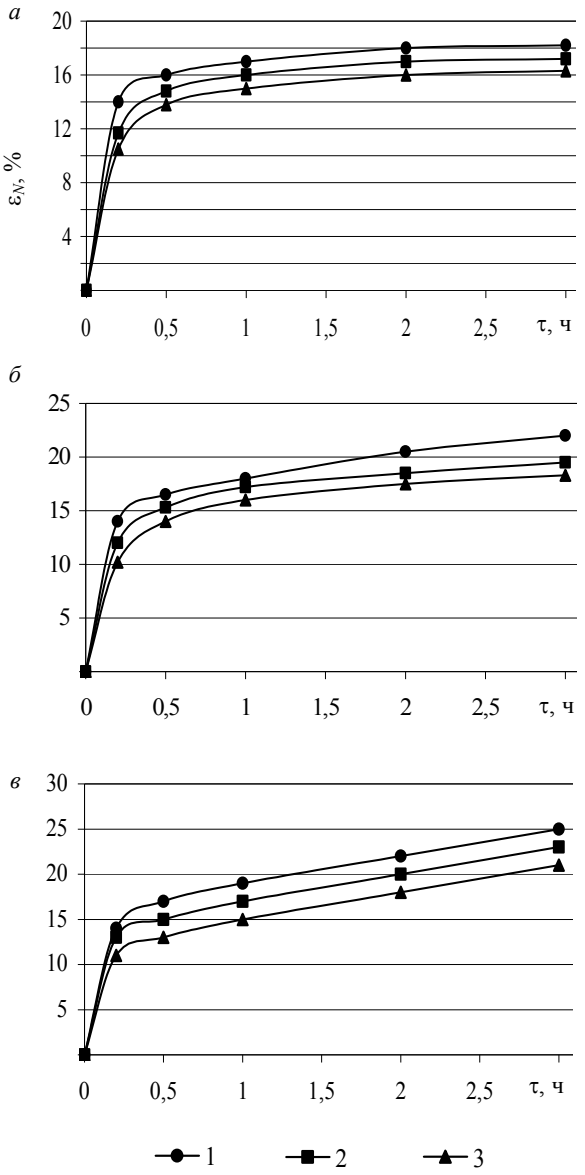
$$Na_2O\cdot Al_2O_3\cdot 2SiO_2\cdot 2H_2O + (3+n)Ca(OH)_2 = 3CaO\cdot Al_2O_3\cdot mSiO_2(6-2m)H_2O + nCaO(2-m)SiO_2\cdot xH_2O + 2NaOH + [2(1-m)+x-n]H_2O. \quad (1)$$

Полнота протекания этой реакции и состав образующихся твердых фаз (гидрограната и гидросиликата кальция) зависят от структуры гидроалюмосиликата натрия в красном шламе, температуры, дозировки извести и продолжительности процесса, ионообменная природа взаимодействия гидроалюмосиликата натрия с известью впервые была показана А.Юхасом*.

Влияние извести на извлечение щелочи из NCS по имеющимся публикациям нами не обнаружено, однако, согласно представлениям Н.С.Мальца, гидроксид кальция оказывает каталитическое действие в гетерогенных процессах, так как в большей мере, чем вода, компенсирует энергию разрыва связей при образовании активного комплекса**. Следовательно, для гидролитического

* *Юхас А.* Автореф. дис. … канд. техн. наук / ВАМИ. Л., 1965.

** *Мальц Н.С.* Новое в производстве глинозема по схемам Байер-спекания. М.: Металлургия, 1989.



Извлечение щелочи ε_N при различной дозировке извести: *а* – 1 моль; *б* – 3 моль; *в* – 5 моль
Температура процесса, °С: 1 – 95; 2 – 80; 3 – 60

разложения щелочных кальциевых силикатов можно предположить наличие метастабильной гидратированной формы с участием как воды

$$R_2O{\cdot}CaO{\cdot}SiO_2 + nH_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow [R_2O{\cdot}CaO{\cdot}SiO_2]nH_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow H_2O{\cdot}CaO{\cdot}SiO_2 +$$
$$+ R_2O{\cdot}H_2O + (n-1)\,H_2O, \qquad (2)$$

так и гидроксида кальция

$$R_2O{\cdot}CaO{\cdot}SiO_2 + nCaO{\cdot}H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow [R_2O{\cdot}CaO{\cdot}SiO_2]nCaO{\cdot}H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow H_2O{\cdot}CaO{\cdot}SiO_2 + R_2O{\cdot}H_2O +$$
$$+ (n-2)\,CaO{\cdot}H_2O + 2CaO, \qquad (3)$$

что должно оказывать влияние на кинетику процесса.

Для уточнения механизма взаимодействия компонентов нефелинового шлама с известковым молоком и отработки технологического режима отмывки были проведены экспериментальные исследования в лабораторном масштабе. Дозировка известкового молока составляла 1; 3 и 5 моль CaO на 1 моль суммы Na_2O и K_2O, т.е. $\gamma_{изв} = CaO_{акт} / [\nu\Sigma(Na_2O + K_2O)]$. Кинетические исследования проводились при постоянном отношении Ж:Т = 3:1 в пульпе и температуре 60; 80 и 95 °С. Полученные результаты приведены на рисунке. Установленные зависимости имеют однотипный характер, высокую скорость извлечения щелочи в первые 0,5 ч и последующее торможение процесса, но не остановку, что отчетливо наблюдается для дозировки $\gamma_{изв} = 3 \div 5$. Таким образом, можно говорить об ограничении процесса массопереноса, но не пассивации. Роль температуры, как и в любом диффузионно-ограниченном процессе, малозначима. Тем не менее, с учетом наилучших и худших показателей по извлечению щелочей (соответственно 25 и 16 %) увеличение дозировки и температуры позволяет за 3 ч извлекать на 9 и 6 % продукции больше. Анализ полученных кинетических кривых позволяет говорить об этом процессе как о диффузионно-ограниченном и подчиняющемся законам внешней и внутренней кинетики, в то время как хемосорбционные процессы, завершающиеся образованием устойчивых химических соединений, не являются лимитирующими. Из установленных зависимостей также заметно влияние дозировки извести на скорость

процесса после перехода в область внутренней диффузии. С позиций ионообменного механизма нам представляется невозможным объяснение этого факта, в то время как параллельное протекание гидратации RCS может быть интенсифицировано за счет каталитического воздействия гидроксида кальция, количественное влияние которого вытекает из уравнения (3).

Выводы

1. Установлен ряд признаков ионообменного механизма взаимодействия нефелинового шлама с известковым молоком.

2. Показана возможность доизвлечения связанных щелочей нефелинового шлама за счет его гидрохимической обработки известковым молоком.

Научный руководитель д.т.н. проф. *В.М.Сизяков*