Вайтнер Виталий Владимирович. Исследование азотнокислотной переработки алюмосиликатов для получения оксида алюминия : Дис. ... канд. техн. наук : 05.16.07 : Екатеринбург, 2004 145 c. РГБ ОД, 61:05-5/1069

УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ

УНИВЕРСИТЕТ - УПИ

На правах рукописи

ВАИТНЕР Виталий Владимирови

ИССЛЕДОВАНИЕ АЗОТНОКИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ

АЛЮМОСИЛИКАТОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

05.16.07 - Металлургия техногенных и вторичных ресурсов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор

Калиниченко И.И.

Екатеринбург -2004

СОДЕРЖАНИЕ

Введение 4

1. Сравнительный анализ кислотных способов получения глинозема 7

1.1. Солянокислотные методы 8

1.2. Способы получения глинозема с использованием серной кислоты 14

1.3. Азотнокислотные способы 23

Выводы 28

2. Исследование состава и свойств глиноземсодержащего сырья 31

2.1. Исследование состава и свойств аргиллита Волчанского

угольного разреза 32

2.2. Исследование состава и свойств боксита 38

Выводы 41

3. Исследование условий максимального извлечения глинозема

из алюмосиликатного сырья 42

3.1. Влияние прокаливания на вскрытие аргиллита 42

3.2. Каскадное выщелачивание 54

3.3. Изучение условий выщелачивания боксита 56

3.4. Разделение твердой и жидкой фаз пульпы 60

3.4.1. Фильтрация азотнокислой пульпы 60

3.4.2. Отмывание пульпы 62

3.4.3. Сиштоф и его использование 63

Выводы 66

4. Обезжелезивание азотнокислых растворов алюминия 67

4.1. Первая стадия обезжелезивания 67

4.1.1. Изучение условий получения основного нитрата алюминия 69

4.1.2. Методика осаждения Fe(OH)3 72

4.1.3. Действие флокулянтов 73

4.1.4. Зависимость обезжелезивания раствора нитрата алюминия

от различных факторов 75

4.2. Вторая стадия обезжелезивания 82

4.2.1. Выбор сорбента 82

4.2.2. Изучение условий получения нитратного крокуса 84

з

4.2.3. Изучение факторов, влияющих на сорбцию

гидроксида железа на нитратном крокусе 88

4.2.4. Кинетика процесса сорбции 90

4.2.5. Изотермы сорбции 94

4.2.6. Регенерация нитратного крокуса 97

4.3. Апробация двухстадийной схемы обезжелезивания на растворах,

полученных при выщелачивании глиноземсодержащего сырья 99

Выводы 100

5. Термический гидролиз, отмывка и кальцинация 102

5.1. Изучение термического гидролиза AI(N03)3\*9H20 в статических условиях 102

5.2. Изучение термического гидролиза А1(Ы0з)з\*9Н20 в динамических условиях 108

5.3. Отмывка продукта термического гидролиза от солей щелочных

и щелочноземельных металлов. Кальцинация. 115

Выводы 120

6. Принципиальная схема азотнокислотного способа получения глинозема 121

Выводы 125

Заключение 126

Библиографический список 129

Приложение 1 138

Приложение 2 140

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

1. Проведённый анализ литературных источников позволил сделать вывод о том, что эффективная технология переработки высококремнистого глинозёмсодержащего сырья в настоящее время отсутствует. Наиболее приемлемыми являются способы, основанные на применении кислот в качестве выщелачивающих агентов.
2. В качестве сырья, в соответствии с договором на проведение исследовательских работ, были выбраны аргиллит Волчанского угольного разреза и боксит Волчанского месторождения. Согласно проведенному химическому анализу, данные породы являются высококремнистым глиноземсодержащим сырьем с кремневыми модулями, равными 0,44 для аргиллита и 1,25 - для боксита. Кроме того, аргиллит относится к отходам угледобычи и, как правило, складируется в отвалах, занимая обширные площади.
3. Согласно проведенному рентгенофазовому исследованию возможными

составляющими фазами аргиллита являются кварц, силлиманит, каолинит, альбит, галлуозит, нонтронит. Наличие ряда атомных группировок, входящих в состав фаз аргиллита подтверждено методом ИК-спектроскопии. Предполагаемыми

составляющими фазами боксита являются гиббсит, гематит, каолинит, галлуозит.

1. Проведено азотнокислотное выщелачивание аргиллита Волчанского угольного разреза и боксита Волчанского месторождения. Установлено, что выход AI2O3 не превышает 35 % для аргиллита и 54 % для боксита. С целью увеличения производительности вскрытия породы выполнено изучение влияния температурных режимов прокаливания. Выбор условий прокаливания произведён на основе литературных данных и данных дериватографического анализа образца аргиллита. Оптимальными условиями, обеспечивающими наиболее полное вскрытие сырья, является прокаливание при температуре 650-750 °С в течение часа. Данный температурный режим обеспечивает выгорание органических и углистых веществ в аргиллите, окисление двухвалентного железа в трёхвалентное и достаточно полное обезвоживание сырья.
2. Определены оптимальные условия проведения вскрытия сырья: варка в течение трёх часов в 30-40 %-ной азотной кислоте, взятой в количестве 90-100 % от стехиометрии. При этом выход AI2O3 увеличивается до 80 % у аргиллита и 98 % у боксита.
3. Установлены оптимальные условия разделения твёрдой и жидкой фаз азотнокислотной пульпы: фильтрация горячей пульпы производится в присутствии флокулянтов. Изучены химический состав и условия проведения отмывки сиштофа. На основании сведений, полученных из литературных источников, даны рекомендации по дальнейшему использованию сиштофа, полученного при азотнокислотном вскрытии аргиллита и боксита.
4. Разработан двухстадийный способ обезжелезивания азотнокислых растворов алюминия. В основе первой стадии лежит осаждение железа гидроксидом или оксонитратом алюминия. Произведено теоретическое обоснование протекающих процессов с позиций произведения растворимости (константы равновесия) и термодинамики. В качестве осадителя был выбран оксонитрат алюминия. Установлено, что оптимальными условиями получения осадителя является прокаливание в течение двух часов при температуре 180-200 °С. Определены оптимальные условия проведения первой стадии обезжелезивания: дробное введение стехиометрического количества осадителя, температура 90-100 °С, концентрация АЬОз и БегОз в исходном растворе - 30-40 г/дм3 и 0,5-12 г/дм3 соответственно, pH рабочего раствора - 0,5-1,5. Разделение твёрдой и жидкой фаз производится после предварительного введения флокулянтов. Полученный осадок гидроксида железа после прокаливания может быть использован в качестве железооксидного пигмента.
5. Вторая стадия обезжелезивания основана на сорбции остаточного количества

железа (в форме гидроксида) из раствора нитратным крокусом. Определены оптимальные условия получения нитратного крокуса: термическое разложение Ре(Ы0з)з\*9Н20 при температуре 260-280 °С в течение 2-3 часов. На основании экспериментальных данных установлено, что оптимальными условиями проведения второй стадии обезжелезивания являются: введение 20-кратного избытка

нитратного крокуса в сравнении с массой железа в пересчёте на БегОз, выдержка суспензии в течение часа при температуре кипения. Определены кинетические параметры и энергия активации сорбционного процесса. Процесс сорбции описывается уравнением кинетики реакции первого порядка и состоит из двух стадий: первая идет по внешнедиффузионному механизму, вторая - по

внутридиффузионному. Каждая стадия характеризуется собственной константой скорости. Рассчитанные значения эмпирических энергий активации свидетельствуют о физической сорбции. Экспериментальные данные хорошо описываются уравнением изотермы сорбции Фрейндлиха.

1. Произведено изучение термического гидролиза А1(Ы0з)з\*9Н20 в атмосфере перегретого водяного пара в статических условиях. Па основании полученных данных выполнен расчёт термодинамических параметров процесса. Установлено, что процесс термолиза включает 2 основные стадии. Значения энергии активации подтверждают контроль первой стадии кинетикой процесса, второй - диффузией газообразных продуктов реакции через слой твердых продуктов. На основании экспериментальных данных сконструирована установка для проведения термического гидролиза в динамических условиях.
2. Оптимальными условиями проведения термического гидролиза в динамических условиях, обеспечивающими наиболее полную регенерацию азотной кислоты, является использование расплава с соотношением А1(МОз)з\*9НгО : Н20СВОбодная = 1 • 0,16, количество вводимого перегретого пара - 0,35-0,45 от массы вводимого кристаллогидрата. Соблюдение данных условий позволяет регенерировать не менее 92 % кислоты.
3. Отмывку глиноземсодержащего продукта полученного в ходе термического гидролиза при 300 °С от сопутствующих солей щелочных и щелочноземельных металлов следует производить путем трехкратного кипячения водной суспензии в течение 30 мин при соотношении Ж : Т= 1 : 5.
4. На основании полученных экспериментальных данных разработана принципиальная схема азотнокислотного способа получения глинозема, железооксидного пигмента и сиштофа из высококремнистого сырья - аргиллита Волчанского угольного разреза и боксита Волчанского месторождения.
5. Полученный глинозем по содержанию SiC>2 и Р2О5 не соответствует металлургическому глинозему, но может быть использован в качестве глинозема для прочих отраслей, в частности для производства специальных изделий радиоэлектроники, керамики и огнеупоров, высокоглиноземистых цементов, шлифовальных и абразивных материалов, элекгрофарфора, катализаторов для производства каучука. Калькуляция себестоимости 1 тонны глинозема свидетельствует об экономической целесообразности переработки аргиллита и боксита Волчанского месторождения предложенным способом.