

Сатылганова С.Б.

КИНЕТИКА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МУЛЛИТА, КРИСТОБАЛИТА И КВАРЦА КАЛИЕВОЙ ЩЕЛОЧЬЮ

S.B. Satylganova

THE STUDY OF LEACHING KINETICS OF MULLITE, CRISTOBALITE AND QUARTZ BY POTASSIUM LYE

УДК:669.712

В работе определены кинетические параметры процесса выщелачивания основных компонентов зол сжигания углей: муллита, кварца и кристобалита раствором гидроксида калия. Изучен процесс получения раствора метасиликата калия, основного компонента для получения бесхлорных калийных удобрений. Определено, что с увеличением продолжительности процесса степень перехода SiO₂ в раствор возрастает.

We determined the kinetic parameters of the leaching process the main components of coal combustion ash: mullite, quartz and cristobalite potassium hydroxide solution. The process of obtaining a solution of potassium metasilicate, a major component for chlorine-free potash fertilizers. It was determined that with increasing duration of the process of SiO₂ content in the solution increases.

Главной особенностью техногенного алюминий содержащего сырья является повышенное содержание в нем оксида кремния, которое в два раза превышает концентрацию оксида алюминия. Одним из возможных способов обогащения алюмосиликатного сырья является выщелачивание щелочью с получением силикатных продуктов. В связи с этим, целесообразность переработки золошлаковых отходов сжигания углей (и другого низкокачественного алюминий содержащего сырья) во многом зависит от того, насколько успешно будут решены вопросы удаления и дальнейшего использования силикатной составляющей.

В работе [1] показан способ переработки некондиционного глиноземсодержащего сырья – сыныритов, для получения наряду с глиноземом, калийного удобрения - жидкого метасиликата калия. Для этого сыныриты подвергают гидрохимическому кондиционированию выщелачиванием гидроксидом натрия (200 г/дм³ Na₂O). Полученный щелочно-кремнеземистый раствор, содержащий одновременно натриевую и калиевую щелочи, подвергают спиртовой экстракции и получают спиртово-щелочную фазу и концентрированный кремне щелочной раствор. Для разделения натрия и калия раствор обрабатывают метасиликатом кальция в автоклавных условиях, при этом выпадает в осадок натриево-кальциевый гидросиликат, в жидкой фазе остается метасиликат калия. Однако и в этом случае миллиардные капиталовложения делают реализацию этих работ нерентабельной. В связи с этим нами рассмотрена возможность получения глинозема и калийного удобрения при переработке зол, получаемых при сжигании высокозольных углей экибастузского месторождения.

Золошлаковые отходы твердых топлив, образующиеся на ТЭС, являются ценным сырьем, которые могут быть широко использованы в различных отраслях промышленности. Золо, содержащие до 30% оксида алюминия, являются потенциальным и перспективным материалом для производства глинозема. Содержание кремнезема в золах колеблется в пределах 55-60%. Высокое содержание кремния в золе обуславливает необходимость ее обескремнивания с получением силикатного раствора и обогащенного глиноземом концентрата [2].

Целью настоящей работы является изучение кинетических закономерностей растворения основных компонентов зол: муллита, кристобалита и шарца в калиевой щелочи.

Муллит (3Al₂O₃-2SiO₂) был синтезирован спеканием в печи Таммана при температуре 1400-1450°C и продолжительности 3 ч. В качестве исходных материалов использовали глинозем, аморфный кремнезем, природный кварцит, в качестве минерализатора смесь вводили фтористый аммоний NH₄F. Основные компоненты брали из расчета 71,8% Al₂O₃ и 28,2 SiO₂%, минерализатор - в количестве 1% от веса сухой шихты. Для спекания образцы готовились методом полусухого прессования с добавкой в качестве пластификатора сульфитно-спиртовой барды. Рентгенофазовый анализ показал (рисунок 1), что в случае спекания глинозема и аморфного кремнезема полученный спек состоит из муллита и не прореагировавшего глинозема. Использование в качестве кремнеземсодержащего компонента природного кварцита позволило получить монофазу муллита.

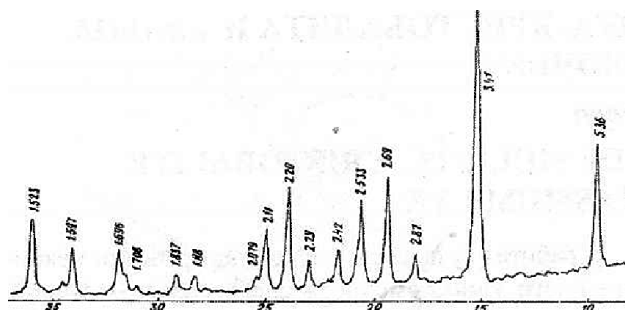


Рис. 1. Дифрактограмма синтезированного муллита

В исследованиях в качестве минерала кварца использовали природный кварцевый песок с содержанием SiO₂ 95%.

Кристобаллит получали путем обжига аморфного кремнезема при температуре 1550-1650°C.

Диффрактограмма синтезированного кристобалита привведена на рисунке 2.

Выщелачивание минералов раствором гидроксида калия ($K_2O - 300 \text{ г/дм}^3$) проводили при температуре 60, 80, 100°C и соотношении Ж:Т - 10:1. В термостат помещали стаканы из нержавеющей стали, в вторые заливали щелочной раствор объемом 100 мл, загружали навеску золы и осуществляли механическое перемешивание пульпы со скоростью вращения - 60 об/мин при соответствующей температуре.

Обогащенный концентрат после выщелачивания отделяли от силикатного раствора фильтрованием на вакуум-фильтре. Полученный силикатный раствор анализировали объемным методом на содержание Al_2O_3 , SiO_2 и K_2O , а как после промывки от щелочи и сушки подвергали физико-химическим методам анализа.

Результаты экспериментов по разложению муллита раствором гидроксида калия приведены в на рисунке 3.



Рис. 2. Диффрактограмма синтезированного кристобалита

Как видно из рисунка 3, с увеличением продолжительности обработки степень перехода оксида кремния в раствор увеличивается. Также сильное влияние оказывает на степень разложения муллита температура.

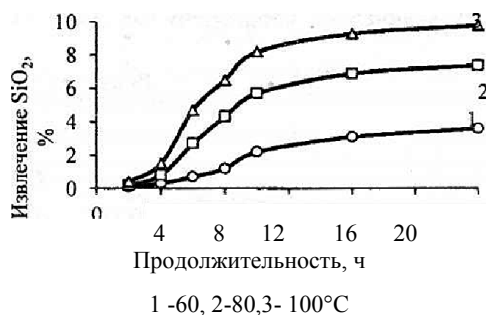


Рис. 3. Кинетические кривые разложения муллита калиевой щелочью

Установлено, что зависимость степени разложения муллита щелочным раствором удовлетворительно описывается уравнением *Кранка-Гинстлгга-Броунштейна* выведенного для случая, когда реагирующее вещество представляет собой порошок с частицами примерно одного размера [3].

В этом случае площадь поверхности уменьшается со временем и скорость реакции будет описываться в виде доли прореагировавшего вещества:

$$K = [1-(1-R)^{1/3}]/\tau \quad (1)$$

где K - скорость взаимодействия; R - доля разложившегося вещества; τ - время разложения.

По значениям скорости реакции при различных температурах, рассчитанным по приведенному уравнению, определили, что энергия активации разложения муллита раствором гидроксида калия составляет 86,2 кДж/моль. Эта величина свидетельствует о том, что данная реакция протекает в кинетической области, т.е. лимитирующим фактором процесса является незначительная скорость разложения муллита.

На рисунке 4 приведены результаты экспериментов по выщелачиванию кварца с раствором гидроксида калия.

Как видно из рисунка 4, с увеличением продолжительности обработки извлечение кремнезема в раствор возрастает почти линейно. Это указывает фактически на отсутствие тормозящих явлений, вызванных продуктами реакции. С повышением температуры также увеличивается степень разложения кварца. Так, при продолжительности 24 ч извлечение кремнезема в раствор составило при температуре 60, 80, 100°C, соответственно 1,76; 2,68; 3,19%. Математическая обработка экспериментальных данных показала, что кинетическая кривая разложения кварца с раствором оксида калия адекватно описывается уравнением Яндера [4]

$$[1 - (1-\alpha)^{1/3}]^2 = k \cdot \tau \quad (2)$$

где α - степень разложения кварца в долях от 1, τ - продолжительность выщелачивания, ч., k - условная константа скорости реакции.

Рассчитанные константы скорости реакций разложения кварца в калиевой щелочи при 60, 80, 100°C составили, соответственно 0,17; 0,25 и $0,41 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$.

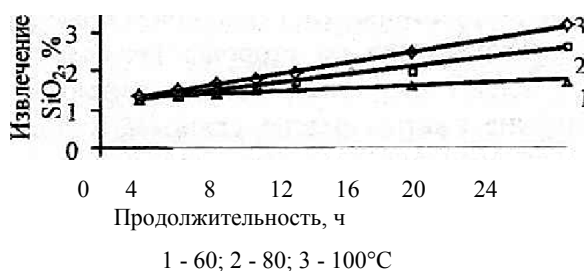


Рис. 4. Кинетические кривые разложения кварца калиевой щелочью.

Одной из основных кремнийсодержащих фаз, в значительной степени определяющей степень извлечения кремнезема, является кристобалит. На рисунке 5 отражены результаты исследований по выщелачиванию кристобалита калиевой щелочью, где представлена зависимость извлечения кремнезема в раствор от продолжительности выщелачивания, при различной температуре.

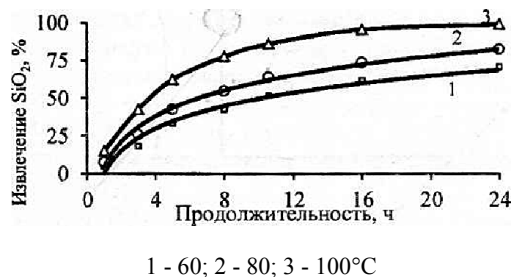


Рис. 5. Кинетические кривые растворения кристобалита в щелочи.

Растворимость кристобалита в щелочи по сравнению с кварцем намного выше. Как видно из рисунка 5 с повышением температуры степень разложения кристобалита увеличивается. Полное разложение кристобалита происходит при температуре 100°C и времени выщелачивания в течении 16 ч.

Исследования кинетики разложения кристобалита по уравнению Яндера позволили рассчитать константы скорости реакций при температурах 60, 80, 100°C, значения которых составили 0,2; 0,375 и $0,579 \cdot 10^3 \text{c}^{-1}$.

Как видно из результатов исследования, с увеличением температуры и продолжительности обработки извлечение кремнезема в раствор возрастает, это говорит, что степень разложения муллита, кристобалита и кварца увеличивается.

Таким образом, определены кинетические параметры процесса выщелачивания основных компонентов зол сжигания углей: муллита, кварца и кристобалита раствором гидроксида калия с концентрацией $300 \text{ г/дм}^3 \text{ K}_2\text{O}$ при температурах 60, 80, 100°C, которые позволят установить условия интенсификации процесса для обеспечения более полного извлечения кремния из сырья за возможно короткий промежуток времени.

Результаты научно-исследовательских работ могут послужить основой для разработки технологии получения бесхлорных калийных удобрений и глинозема из золошлаковых отходов.

Литература:

1. Старшикова Е.В. Автореферат канд. диссертации. Алма-Ата, 1987. 22с
2. Баланцева В.М. и др. Влияние состава щелочного силикатного раствора на химическое обогащение зол. // Комплексное использование минерального сырья. 1982. № 5. С. 23-26.
3. Сулеева Н.Г. и др. Исследование растворимости компонентов зол экибастузских углей в щелочных растворах. // Комплексное использование минерального сырья. 1982. № 3. С. 62-66.
4. Кунаев А.М., Кайль Г., Ни Л.П., Кайль И., Вюрдемман Х., Ритцман А., Соленко Т.В. Исследования гидрощелочного химического обогащения зол от сжигания бурых углей // Комплексное использование минерального сырья, 1983, № 5, С. 28-32.

Рецензент: д.т.н. Тусупбаева Н.К.