УДК 669.712

В.М.СИЗЯКОВ, *д-р техн. наук, профессор,* (*812*)*328-82-65*
Е.С.КОНОНЕНКО, *аспирант,* (*812*)*328-84-59*
А.И.СНЕГУРОВА, *студентка, kafmetall@mail.ru*
Национальный минерально-сырьевой университет «*Горный*»*, Санкт-Петербург*

V.M.SIZYAKOV, *Dr. in eng. sc., professor,* (*812*)*328-82-65*
E.S.KONONENKO, *post-graduate student,* (*812*)*328-84-59*
A.I.SNEGUROVA, *student, kafmetall@mail.ru*
National Mineral Resources University (*Mining University*)*, Saint-Petersburg*

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ КАРБОАЛЮМИНАТНОЙ ТЕХНОЛОГИИ СВЕРХГЛУБОКОГО ОБЕСКРЕМНИВАНИЯ НА ОСНОВЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГИДРОГРАНАТОВОГО ШЛАМА

Приведены результаты лабораторных исследований по сверхглубокому обескремниванию алюминатных растворов на основе добавок гидрокарбоалюмината кальция $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0{,}5CO_2 \cdot 11H_2O$ при опережающем вводе в процессе оборотного гидрогранатового шлама. Получены качественно новые алюминатные растворы с кремниевым модулем (весовое отношение Al_2O_3/SiO_2), равным 50 000 ед. Воздействие опережающего ввода гидрогранатового шлама на глубину обескремнивания дано с позиций теории гетерогенного катализа.

Ключевые слова: алюминатный раствор, сверхглубокое обескремнивание, гидрокарбоалюминат, гидрогранатовый шлам, кремниевый модуль.

INTENSIFICATION OF CARBON ALUMINATES TECHNOLOGY OF SUPERDEEP DESILICATION ON THE BASIS OF THE CATALYTIC PROPERTIES OF THE HYDRO GRANATE SLUDGE

The results of laboratory studies on super deep desilication of alumina liquors based on hidrocarboalyuminat calcium supplements $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0{,}5CO_2 \cdot 11H_2O$ in advance of entering into the process of working hydrogranat sludge. Obtained qualitatively new alumina liquors with a silicon module (weight ratio Al_2O_3/SiO_2) of 50 000 units. Impact of type-ahead hydrogranat sludge to a desilication depth given from the viewpoint of heterogeneous catalysis.

Key words: alumina liquors, super deep desilication, hidrocarboalyuminat, hydrogranat sludge, silicon module.

Существующий способ получения глинозема высших марок из низкокачественного сырья – нефелинов, основанный на карбоалюминатном методе разделения ионов Al(III) и Si(IV), успешно эксплуатируется в течение многих лет на таких предприятиях, как Пикалевский глиноземный завод и Ачинский глиноземный комбинат.

В результате получают глубокообескремненные растворы с кремниевым модулем 4000 ед. Это позволяет надежно производить глинозем марок Г-00, Г-000, где содержание SiO_2 не превышает 0,02 %.

На сегодняшний день эта технология имеет устойчивые тенденции к развитию, что подтверждается полученными экспериментальными данными многочисленных исследований [1-4]. В результате был изучен и доказан универсальный принцип активирующего воздействия на глубокое обескремнивание гидрогранатового шлама, введенного в алюминатный раствор с некоторым опережением перед

реакцией взаимодействия непосредственно гидрокарбоалюмината кальция (ГКАК) – $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0{,}5CO_2 \cdot 11H_2O$ с кремнеземом. Данный принцип был проверен на самых различных алюминатных растворах и карбоалюминатах, синтезированных на основе карбонатного отечественного сырья (Мазульское, Кия-Шалтырское, Пикалевское месторождения известняков) и ряда зарубежных месторождений (Сан-Карлос, Мексика; Болгарово, Болгария; Хургада, Египет и др.) [3].

Одновременно неоднократно был проверен в лабораторных и промышленных условиях и упрощенный вариант этого принципа при одновременном вводе гидрогранатового шлама и карболюмината кальция, в результате чего было убедительно доказано, что в этом случае эффект активации реакции глубокого обескремнивания отсутствует [3, 4]. Мы проверили это положение на безобжиговом карбоалюминате, синтезированном в лабораторных условиях по методу [5]:

Время, ч	Совместный ввод	Опережающий ввод
0	400	400
0,5	2050	590
1	3000	780
1,5	3500	6360
2	3750	8500
2,5	3800	9290
3	3800	9500

Опережающий ввод гидрогранатового шлама существенно интенсифицирует процесс сверхглубокого обескремнивания. При

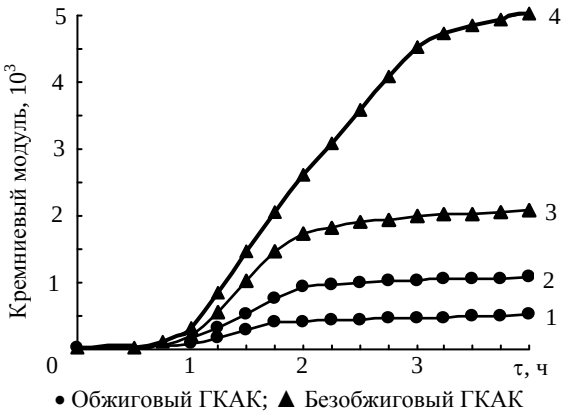


Рис.1. Влияние оборота белого шлама на сверхглубокое обескремнивание с добавками обжигового и безобжигового ГКАК
1 – 100 % оборота, 2 – 200 % оборота; расход 10 г/л по $CaO_{акт}$
3 – 100 % оборота, расход 10 г/л по $CaO_{акт}$; 4 – 200 % оборота; расход 7 г/л по $CaO_{акт}$

расходе ГКАК из расчета 10 г/дм^3 по $CaO_{акт}$ и 100 %-ном обороте гидрогранатового шлама, ~25 г/дм^3 по твердому, за реальное время промышленного обескремнивания (2 ч) на Пикалевском глиноземном комбинате достигают величины кремниевого модуля на уровне 4000 единиц, при этом выпуск глинозема марок Г-00, Г-000 (SiO_2 – 0,02 %; Fe_2O_3 – 0,01 %) приближается к 100 %.

Наши исследования показывают, что за счет увеличения оборота гидрогранатового шлама до 50 г/дм^3 по твердому можно без повышения расхода ГКАК довести кремниевый модуль до 10000 ед. и более (т.е. до следов).

На рис.1 приведена зависимость глубины обескремнивания при существующем промышленном расходе карбоалюмината 10 г/дм^3 по $CaO_{акт}$ от количества затравки белого шлама.

Опыты по обжиговому варианту были проведены на промышленном ГКАК и промышленном белом шламе Пикалевского глиноземного комбината.

Промышленный ГКАК идентифицировали рентгеноструктурным, петрографическим и химическим методами анализа. Он содержал основного вещества ~70 %, главные примеси – $CaCO_3$, $Ca(OH)_2$, гидрогранаты кальция.

Оборотный белый шлам состоял, в основном, из гидрогранатов кальция с невысоким насыщением по SiO_2, его химический состав, % по массе: CaO – 51,5; MgO – 1,2; Al_2O_3 – 20,4; SiO_2 – 0,73; Fe_2O_3 – 0,58, ППП – 25,8.

Параллельно были поставлены опыты с безобжиговым ГКАК (рис.1, кривые 3 и 4). Как следует из рисунка, безобжиговый ГКАК проявляет более высокую активность, одновременно подтверждается влияние повышенного количества оборотного белого шлама. При использовании безобжигового ГКАК при 100 %-ном обороте шлама μ_{Si} = 20000 ед., при увеличении оборота белого шлама до 200 % кремниевый модуль возрастает до 50000 ед. (расход реагента 7 г/л $CaO_{акт}$ вместо 10 г/л). Дальнейшее повышение оборота белого шлама нецелесообразно, так как это будет находиться на границе гидролиза, и небольшие колебания технологических режимов могут привести к

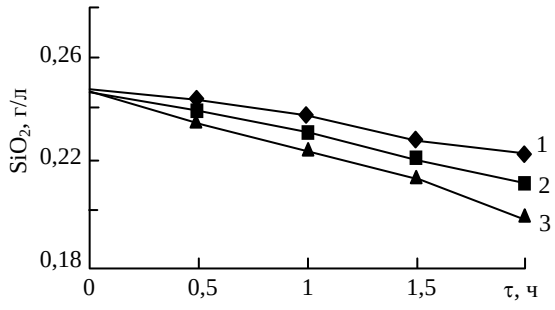


Рис.2. Обескремнивающая способность оборотного гидрогранатового шлама без добавок ГКАК. Оборотный шлам, г/л:

1 – 10,0 2 – 20,0 3 – 40,0

серьезным осложнениям и даже созданию аварийных ситуаций (плохая сгущаемость шламов, значительные вторичные потери глинозема и щелочи).

Интересно отметить, что само по себе количество оборотного гидрогранатового шлама почти не влияет на процесс обескремнивания, т.е. шлам сам по себе не является обескремнивающим агентом. Действительно, насыщение гидрогранатового шлама по SiO_2 соответствует примерно $n = 0,2$. Диффузии внутрь кристалла гидрограната при таком насыщении практически нет [6] (рис.2).

Интенсификацию процесса глубокого обескремнивания алюминатного раствора посредством предварительного ввода оборотного гидрогранатового шлама с последующим осуществлением взаимодействия кремнезема с гидрокарбоалюминатом кальция мы связываем с каталитическим воздействием поверхности самого оборотного шлама. Доказательством этого служат следующие доводы:

1. Кажущаяся энергия активации реакции глубокого обескремнивания с вводом оборотного гидрогранатового шлама, по нашим расчетам, снижается почти в 2 раза: с 96 до 50 кДж/моль.

2. Изменение энергии Гиббса для реакции образования гидрогранатов, вычисленное методом структурной аналогии [7], менее нуля (сложные процессы гетерогенного катализа могут протекать по нескольким направлениям через промежуточные комплексы, но в любом случае для суммарного процесса должно соблюдаться условие $\Delta G < 0$).

3. Главную роль в ускорении реакции обескремнивания играют активные центры гидрогранатового шлама; сама удельная поверхность шлама невелика: ~3,5 $м^2/г$, она на порядок меньше удельной поверхности карбоалюминатной фазы.

4. С точки зрения теории гетерогенного катализа важно не только наличие активных центров, но и характер их расположения, так называемый принцип геометрического соответствия, который требует подобия как расстояний, так и основных элементов симметрии образующейся молекулы и катализатора. Если такого подобия нет, процесс ускоряться не будет [2, 4].

Полученные в работе результаты позволяют решить вопросы интенсификации промышленной технологи сверхглубокого обескремнивания с получением алюминатных растворов особой чистоты.

Реальная эффективность от внедрения интенсивной технологии сверхглубокого обескремнивания на Пикалевском глиноземном заводе только за счет сокращения расхода извести (на 5 г/л алюминатного раствора по $CaO_{акт}$) составила 61875000 руб.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Государственный контракт № 16.525.11.5004 от 20 мая 2011 г.).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бричкин В.Н.* Процессы массовой кристаллизации из растворов в производстве глинозема / В.Н.Бричкин, В.М.Сизяков. СПГГИ. СПб, 2005. 134 с.

2. Пат.1556525 РФ. Способ получения ненасыщенного твердого раствора ангидрида серной кислоты и (или) угольной кислоты в четырехкальциевом гидроалюминаторе / В.М.Сизяков, Х.А.Бадальянц, И.М.Костин, Е.А.Исаков. Опубл. 15.12.1994.

3. *Сизяков В.М.* Разработка теоретических основ и технологии производства глинозема высокого качества и новых видов попутной продукции при комплексной переработке щелочных алюмосиликатов: Автореф. … д-ра техн. наук. ЛГИ. Л., 1983. 40 с.

4. *Сизяков В.М.* Синтез карбоалюминатов кальция в системе $CaCO_3$–$NaAl(OH)_4$–$NaOH{\cdot}H_2O$ / В.М.Сизяков, Е.В.Сизякова, А.А.Волкова // Сб. докладов II Международного конгресса «Цветные металлы – 2010». г.Красноярск, 2010. С.379-383.

5. *Сизяков В.М.* Теория и практика обескремнивания алюминатных растворов. М., 1971. С.48-61.

6. *Сизяков В.М.* О различной устойчивости гидрогранатов и трехкальциевого гидроалюмината в растворах

едкого натра при 30-40 °С / В.М.Сизяков, М.Н.Смирнов // Цветные металлы. 1969. № 6. С.56-59.

7. *Сизяков В.М.* О некоторых причинах различной устойчивости гидрогранатов и трехкальциевого гидроалюмината в растворах едкого натра / В.М.Сизяков, М.Г.Смирнов // Цветные металлы. 1969. № 10. С.47-50.

REFERENCES

1. *Brichkin V.N.* Processes of mass crystallization from solutions in the production of alumina / V.N.Brichkin, V.M.Sizyakov. Saint Petersburg, 2005. 134 p.

2. Pat.1556525 Russian Federation. A method of producing an unsaturated solid solution of anhydride sulfuric acid and (or) carbonic acid in the tetracalcium hydroaluminater / V.M.Sizyakov, H.A.Badalyants, I.M.Kostin, E.A.Isakov. Publ. 15.12.1994.

3. *Sizyakov V.M.* Development of theoretical principles and technology of alumina production of high quality and new-product integrated processing alkali aluminosilicates: The author … dr. in eng. sc. Leningrad, 1983. 40 p.

4. *Sizyakov V.M.* Synthesis of calcium hydrocarboaluminates in the $CaCO_3$–$NaAl(OH)_4$–$NaOH \cdot H_2O$ system / V.M.Sizyakov, E.V.Sizyakova, A.A.Volkova // Siberian nonferrous metals. Krasnoyarsk. 2010. P.379-383

5. *Sizjakov V.M.* Theory and practice of desiliconization of aluminate solutions. Moscow, 1971. P.48-61.

6. *Sizyakov V.M.* On the stability of various gidrogranatov and tricalcium gidroalyuminata in sodium hydroxide solution at 30-40 °C / V.M.Sizyakov, M.N.Smirnov // Nonferrous metals. 1969. N 6. P.56-59.

7. *Sizyakov V.M.* Some reasons for different stability gidrogranatov and tricalcium gidroalyuminata in solutions of sodium hydroxide / V.M.Sizyakov, M.G.Smirnov // Nonferrous metals. 1969. N 10. P.47-50.