УДК 669.712

В.М.СИЗЯКОВ, *д-р техн. наук, профессор, (812)328-82-65*
Е.С.КОНОНЕНКО, *аспирант, (812)328-84-59*
Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург
С.Н.МАКАРОВ, *начальник цеха*
ЗАО «БАЗЭЛЦЕМЕНТ-Пикалево», г. Пикалево

V.M.SIZYAKOV, *Dr. in eng. sc., professor, (812)328-82-65*
E.S.KONONENKO, *post-graduate student, (812)328-84-59*
National Mineral Resources University (Mining University), Saint Petersburg
S.N.MAKAROV, *the foreman*
ZAO «BASELCEMENT-Pikalevo», Pikalevo

ТЕХНОЛОГИЯ СВЕРХГЛУБОКОГО ОБЕСКРЕМНИВАНИЯ С ДРОБНОЙ ДОЗИРОВКОЙ ГИДРОКАРБОАЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ

Приведены результаты промышленных испытаний технологии сверхглубокого обескремнивания алюминатных растворов при дробной дозировке гидрокарбоалюмината кальция $4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}0{,}5CO_2{\cdot}11H_2O$. За счет данного технологического решения были получены растворы с повышенным кремниевым модулем (весовое отношение Al_2O_3/SiO_2) без увеличения расхода извести.

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

TECHNOLOGY SUPER DEEP DESILICONIZATION WITH FRACTIONAL DOSE HYDROCARBOALUMINATE OF CALCIUM

The result of industrial tests of the technology super deep desiliconization of alumina liquors with fractional dose hydrocarboaluminate of calcium $4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}0{,}5CO_2{\cdot}11H_2O$. Due to this technology solution alumina liquors with higher silicon module (relative weight Al_2O_3/SiO_2) without increasing lime carbonate expenditure.

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

Основной задачей при переработке низкокачественного высокремнистого сырья является разделение несовместимых в производстве алюминия элементов Al(III) и Si(IV). В 90-е годы прошлого века на Пикалевском глиноземном комбинате достигнуто глубокое химическое разделение этих элементов [1-3]. Содержание SiO_2 снижено с 44 % в исходном нефелине до 0,02 % в продукционном глиноземе.

По существующей технологии обескремнивающий агент – гидрокарбоалюминат кальция (ГКАК) подается в головной реактор (рис.1).

В связи с резким повышением кремния в известковом молоке была опробована схема с дробной дозировкой: в головной аппарат подавалась основная масса ГКАК по ранее используемой схеме, управление велось с помощью САР, во второй аппарат ГКАК подавался по временной схеме, управление велось вручную (рис.2). Было проведено круглосуточное обследование передела сверхглубокого обескремнивания: через 4 ч отбирались пробы растворов по длине нитки, в которых определялось содержание $NaO_{общ}$; Al_2O_3; $NaO_{ку}$; SiO_2. Химические составы

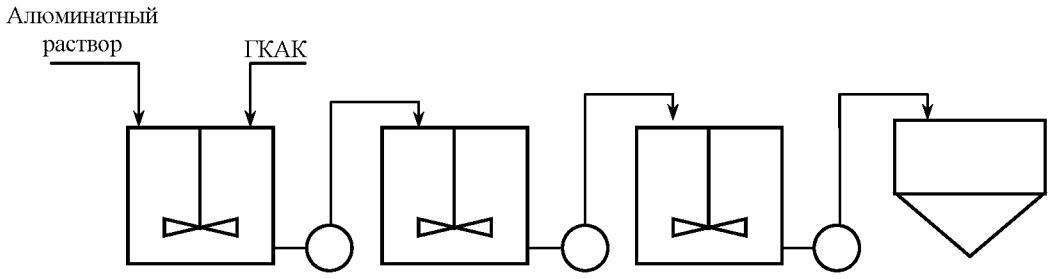


Рис.1. Аппаратурно-технологическая схема процесса сверхглубокого обескремнивания Пикалевского глиноземного завода

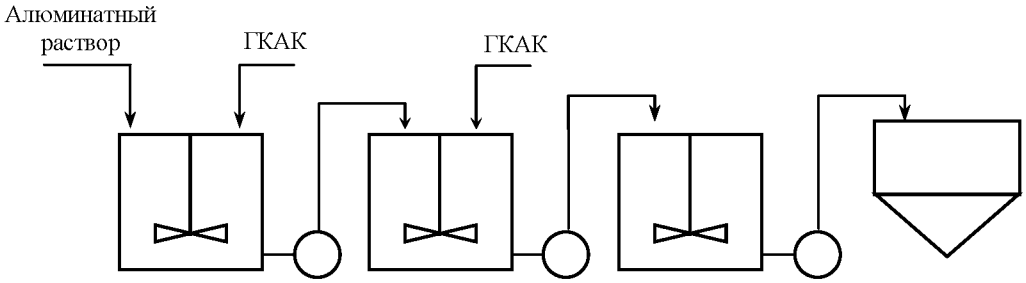


Рис.2. Аппаратурно-технологическая схема процесса сверхглубокого обескремнивания с дробной дозировкой

растворов, извести и известкового молока взяты по сводкам анализов глиноземного производства.

Промышленные испытания были разбиты на четыре этапа:

1) содержание в известковом молоке $SiO_2 < 1$ % – обычная дозировка ГКАК;

2) резкое повышение SiO_2 в известковом молоке – обычная дозировка ГКАК;

3) повышенное содержание SiO_2 в известковом молоке – дробная дозировка ГКАК. Проведение обследования;

4) низкое содержание SiO_2 в известковом молоке – дробная дозировка ГКАК.

Сравнивая этапы 1 и 3, отметим, что даже при увеличении содержания SiO_2 в известковом молоке в 2 раза и сокращении времени обескремнивания на 18,4 % дробная дозировка карбоалюминатов обеспечила практически одинаковый кремниевый модуль алюминатных растворов (табл.1). Однако при этом расход извести на обескремнивание увеличен с 6,8 до 10 г/л по $CaO_{акт}$ (на 47 %).

Анализ этапов 2 и 3 показывает, что при относительно одинаковых времени обескремнивания и расходе извести при дробной дозировке карбоалюминатов их удельный расход снизился на 7 %, кремниевый модуль алюминатных растворов после обескремнивания увеличился на 36,2 %. При этом произошло снижение содержания SiO_2 в известковом молоке на 44,8 %.

Таблица 1

Результаты обследования и химические анализы процесса сверхглубокого обескремнивания

Этапы	Q, м³/ч	τ, ч	Известковое молоко		Удельный расход ГКАК, м³/м³	$CaO_{вкт}$, г/л	$V_{алр\text{-}ра} / V_{Ca(OH)_2}$	μ_{Si}
			$CaO_{акт}$, г/л	SiO_2, %				
1	240	3,8	207,7	0,74	0,17	6,8	2,4	7434
2	295	3	223,9	2,52	0,184	10,1	2,2	5336
3	288	3,1	209,2	1,39	0,171	10	2,4	7267
4	259	3,5	213	0,38	0,154	5,8	2,4	7977

Таблица 2

Материальный баланс кремния процесса сверхглубокого обескремнивания

Этапы	Приход SiO_2				Расход SiO_2			
	с раствором		с ГКАК		с раствором		с ГГШ	
	кг/ч	%	кг/ч	%	кг/ч	%	кг/ч	%
1	52,46	70,8	21,66	29,2	3,355	4,5	70,77	95,5
2	48,248	27,1	129,64	72,9	4,74	2,7	173,155	97,3
3	54,418	40,8	78,95	59,2	3,54	2,7	129,82	97,3
4	47,232	82,7	9,9	17,3	2,88	5	54,25	95

При хорошем качестве известкового молока (этапы 1,4) даже при снижении времени обескремнивания (на 8 %) при дробной дозировке карбоалюминатов снизился их удельный расход (на 9,4 %) и расход извести (на 14,7 %). При этом наблюдается рост кремниевого модуля алюминатных растворов (на 7,3 %).

По вышеуказанным данным выполнен расчет материального баланса SiO_2 на переделе сверхглубокого обескремнивания (табл.2). Баланс показывает, что кремнезем, введенный с известковым молоком, в процессе сверхглубокого обескремнивания будет растворен и переосажден в виде гидрогранатового шлама (ГГШ) с большей или меньшей степенью насыщения по SiO_2.

Рассмотрим кинетические изменения кремниевого модуля по аппаратам при дробной и обычной дозировке (рис.3).

При обычной дозировке карбоалюминатов темпы роста μ_{Si} в 3-м реакторе заметно снижаются, очевидно, за счет пассивирования активной добавки продуктами обескремнивания и протекания процесса путем насыщения кремнеземом в уже сформированное соединение $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ (C_3AH_6). Добавка свежего карбоалюмината во 2-й реактор даже в небольшом количестве (порядка 7 % от общего) заметно улучшает процесс обескремнивания как во 2-м, так и в 3-м аппаратах. Кремниевый модуль продолжает расти даже в сгустителе, несмотря на заметное увеличение времени обескремнивания. Свежая доза карбоалюмината вновь создает условия, при которых скорость построения кристаллической решетки C_3AH_6 приближается к скорости изоморфного обмена кремнекислородных и гидроксидных ионов, т.е. реакция обескремнивания из области твердофазной диффузии переходит в область химической кинетики. При этом главная стадия реакции образования гидрогранатов $[SiO_4]^{4-} \Leftrightarrow 4(OH)^-$ протекает практически через раствор, когда трехкальциевый гидроалюминат в структурированном растворе только начинает выстраивать сложный гидроксокомплекс типа $Ca_xAl_yOH_z$, подобный будущей кубической структуре C_3AH_6 [4]. Также необходимо учесть, что в третьем этапе испытаний содержание SiO_2 в известковом молоке более чем в 2 раза превысило норму.

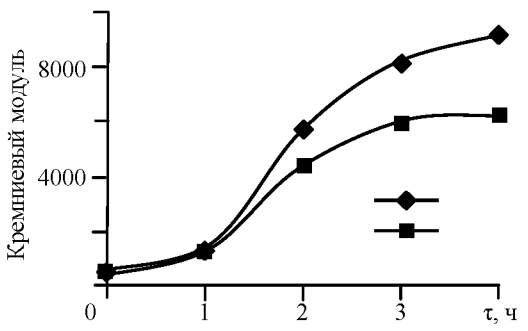


Рис.3. Кинетика изменения кремниевого модуля
1 – дробная дозировка карбоалюмината;
2 – обычная дозировка ГКАК

Следует обратить внимание на изменение концентраций Al_2O_3 и SiO_2 по реакторам (табл.3). Заметное снижение содержания

Таблица 3

Изменение концентраций по длине технологической нитки

Содержание	Концентрация по аппаратам, г/л				
	Исходный раствор	1-й реактор	2-й реактор	3-й реактор	Слив сгустителя
Al_2O_3	82,9	79,2	78,9	78,6	77,9
SiO_2	0,161	0,059	0,014	0,009	0,008
$\alpha_к$	1,56	1,63	1,65	1,65	1,66

Al_2O_3 в алюминатном растворе наблюдается в 1-м реакторе, далее снижение незначительное. В то же время содержание SiO_2 в растворе падает более высокими темпами, следовательно, в процессе обескремнивания с дробной дозировкой потери Al_2O_3 не увеличиваются.

Полученные в результате промышленных испытаний данные показали, что дробная дозировка гидрокарбоалюминатов на сверхглубокое обескремнивание повышает степень обескремнивания без увеличения расхода извести при низком качестве известкового молока, а при увеличении расхода суспензии во 2-м реакторе до 10-15 % в алюминатном растворе оставались практически следы SiO_2.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.

2. *Сизяков В.М.* Модернизация технологии комплексной переработки кольских нефелиновых концентратов на Пикалевском глиноземном комбинате // Сб. докл. II Междунар. конгресса «Цветные металлы – 2010». Красноярск, 2-4 сентября 2010 г.

3. *Сизяков В.М.* 80 лет алюминиевой промышленности России (Историко-аналитический обзор) // Цветные металлы. 2012. № 5.

4. *Сизяков В.М.* О механизме перехода гидрокарбоалюмината кальция в трехкальциевый гидроалюминат // Журнал прикладной химии. 1998. Вып.6. Т.71.

REFERENCES

1. 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.

2. *Sizjakov V.M.* Modernization of technology of complex processing of Kola nepheline concentrates on ikalevo aluminous combine // StP. Reports of II International Congress «Nonferrous metals-2010». Krasnoyarsk, September 2-4, 2010.

3. *Sizjakov V.M.* 80 years of aluminum industry in Russia (a historical and analytical review) // Nonferrous metals 2012. N 5.

4. *Sizjakov V.M.* On the mechanism of transition hydrocarboaluminates calcium tricalcium hydroaluminates // Journal of application chemistry. 1998. Is.6. Vol.71.