УДК 669.712.1

В.М.СИЗЯКОВ, *д-р техн. наук, профессор, (812)328-82-65*
Е.В.ТИХОНОВА, *аспирантка, (812)328-84-59*
М.А.ЧЕРКАСОВА, *студентка, (812)328-84-59*
Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург

V.M.SIZYAKOV, *Dr. in eng. sc., professor, (812)328-82-65*
E.V.TIKHONOVA, *post-graduate student, (812)328-84-59*
M.V.TCHERKASOVA, *student, (812)328-84-59*
National Mineral Resources University (Mining University), Saint Petersburg

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ОКИСИ МАГНИЯ В ГЛИНОЗЕМНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ СХЕМЫ БАЙЕРА

Комплексно рассмотрен вопрос применения оксидных соединений магния для очистки алюминатных растворов глиноземного производства. Предложен двустадийный процесс, предусматривающий образование гидрокарбо- и сульфоалюминатов магния взаимодействием оксида магния с алюминатными растворами при условиях, соответствующих параметрам глиноземного производства. Определена высокая сорбционная активность получаемых соединений по отношению к органическим веществам алюминатных растворов.

Ключевые слова: алюминатный раствор, процесс Байера, сорбция, органические примеси, гидрокарбоалюминат магния.

PROSPECTS OF MAGNESIUM OXIDE APPLICATION IN BAYER'S ALUMINOUS TECHNOLOGY

The question of magnesium oxide application for purification of aluminate liquors of aluminous production is in a complex considered. The two-phasic process is offered for providing of magnesium hydrocarbo- and sulfuraluminates formation by interaction of magnesium oxide with aluminate liquors under conditions, corresponding to parameters of aluminous production. High sorption activity of received compounds is defined with reference to organic substances of aluminate liquors.

Key words: aluminate liquors, Bayer's process, sorption, organic impurity, magnesium hydrocarboaluminate

Введение. Алюминатные растворы глиноземного производства представляют собой сложную многокомпонентную систему. Помимо основных продуктов выщелачивания в них всегда присутствуют примесные ионы, также переходящие в раствор из алюминийсодержащего сырья. Кроме того, алюминатные растворы характеризуются накапливанием побочных веществ за счет рециркуляции производственных потоков, что сопровождается изменением свойств растворов и является причиной целого ряда технологических трудностей.

Проблема органических веществ в алюминатных растворах при получении гидроксида алюминия из бокситов по технологии Байера давно закрепилась в списке актуальных проблем глиноземного производства.

С их присутствием связывают снижение степени разложения алюминатного раствора, ухудшение качества глинозема, понижение коэффициента использования гидрометаллургического оборудования, активное пенообразование и ухудшение физических свойств растворов: увеличение плотности, вязкости, растворы приобретают характерную красно-коричневую окраску.

Предложено множество различных способов очистки алюминатных растворов от органических примесей. Наиболее простыми и эффективными являются сорбционные методы очистки, которые можно осуществить в обычных для глиноземного производства условиях (характерные температура и давление) с использованием соответствующего гидрометаллургического оборудования.

Известны работы по сорбционной очистке алюминатных растворов от органики простыми соединениями магния: оксидами, гидроксидами, карбонатами, сульфатами [1-3]. Несмотря на заявляемую высокую сорбционную активность этих соединений, метод имеет следующие недостатки: потеря глинозема из алюминатного раствора за счет связывания его в нерастворимые соединения; отсутствие передела регенерации; накапливание значительного количества твердых продуктов сорбции, содержащих, в том числе, Al_2O_3.

Решение задачи может быть найдено при комплексном подходе к вопросу, процесс следует разделить на две стадии. На первой решается задача формирования гидроалюминатов магния с различным насыщением по карбонат-иону. Интерес представляет определение границ и условий максимально полного взаимодействия оксида магния с производственным алюминатным раствором, при которых возможно связать весь алюминат, а также карбонат- и сульфат-ионы из раствора с формированием гидрокарбо- и сульфоалюминатов магния. Необходимо отметить дополнительный положительный эффект предлагаемого мероприятия, а именно высвобождение каустической щелочи, связанной с вышеупомянутыми ионами. Таким образом, этим действием решается два вопроса: регенерация дорогостоящего каустика и образование активных ионообменников, обладающих высокой сорбционной активностью по отношению к органике алюминатных растворов.

На второй стадии необходимо определить оптимальные условия сорбции органических веществ непосредственно на гидрокарбо- и сульфоалюминатах магния (ГКСАМ), которые позволят достичь максимальных показателей. Регенерацию ГКСАМ можно легко осуществить термообработкой в интервале 250-400 °С.

Гидроалюминаты также представляют интерес в качестве самостоятельных продуктов, нашедших применение во многих отраслях народного хозяйства. Отработанные гидрокарбоалюминаты магния (ГКАМ) могут быть использованы в технологиях приготовления вяжущих и при производстве цемента специальных марок.

На рис.1 представлены рентгенограммы синтезированного, кальцинированного и регенерированного образцов. Первые три реф-

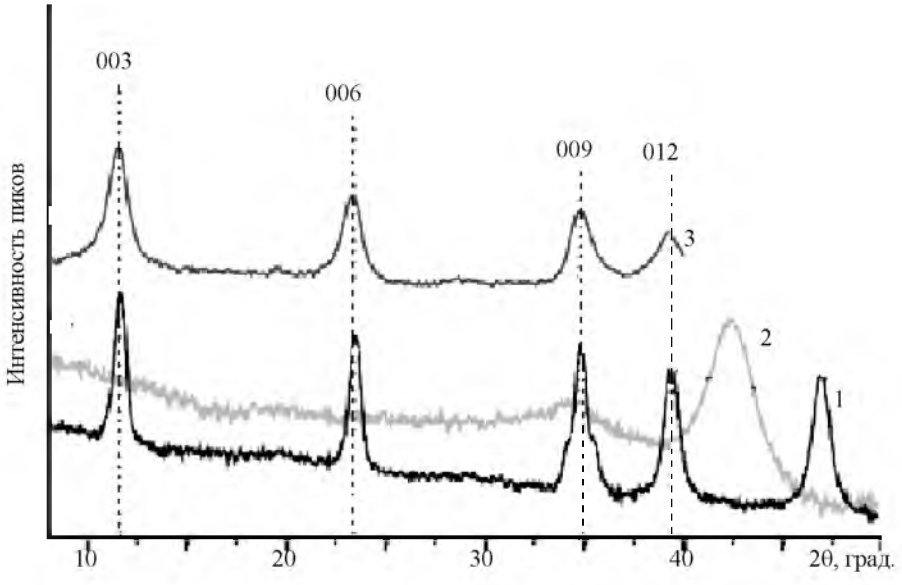


Рис.1. Рентгенограммы синтезированных (1), кальцинированных (2) и регенерированных (3) гидрокарбоалюминатов магния

лекса принадлежат общей серии <00*l*> и имеют сходство с литературными данными по синтетическим материалам и минералу гидроталькиту [4]. Базальный рефлекс <003> имеет значение 2θ=11,8°, что соответствует межплоскостному расстоянию около 0,769 нм и эквивалентно суммарной толщине межслоевого пространства и одного гидроксидного слоя. Эта характеристика теряется после кальцинации: на рентгенограмме появляется отчетливый пик MgO. В регенерированном образце происходит восстановление слоистой структуры, что подтверждается возобновлением рефлекса 2θ = 11,8°. Однако расширение рефлексов в регенерированном материале является следствием частичной потери упорядоченности структуры. Совпадение средних значений базальных рефлексов регенерированного образца и оригинала означает одинаковое межплоскостное расстояние. Присутствие рефлексов смешанных серий <*hkl*>, таких как <003>, <006>, <012>, в синтезированном образце определяет когерентность условий во всех направлениях рентгеновского излучения.

Гидрокарбоалюминаты магния имеют пластинчатую морфологию. Гранулометрический состав частиц зависит, главным образом, от условий синтеза и варьируется от нескольких сотен нанометров до микрометров в горизонтальной плоскости. Рис.2 отражает геометрию частиц синтезированного

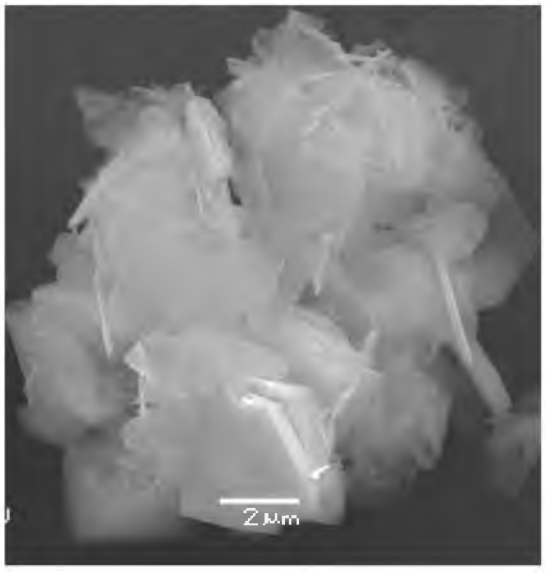


Рис.2. Гидрокарбоалюминат магния (увеличение ×6500)

ГКАМ. Основные пластинки характеризуются отчетливой гексагональной формой и острыми гранями. Также заметна асимметричная природа основных частиц. Интересно отметить, что кальцинация при температуре около 450 °С не приводит к существенным изменениям в их морфологии. Пластинчатая структура наблюдается и в кальцинированных и регенерированных образцах, однако имеет место некоторое разупорядочивание, что проявляется в расширении пиков рентгенограмм (см. рис.1).

Еще одной отличительной особенностью соединений данного класса является подчинение строгой очередности ионами, претендующими на место в промежуточном слое. Создавая искусственные системы, заметили, что образование соединений носит не спонтанный характер: определенные виды ионов преимущественно занимают место в структуре, вплоть до полного их выделения из растворов, только затем вакантное место может занять следующий анион. Первым эту последовательность установил Майата [5]: $CO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-} \rightarrow C_2O_4^{2-} \rightarrow OH^- \rightarrow F^- \rightarrow Cl^- \rightarrow$ $\rightarrow Br^- \rightarrow NO_3^- \rightarrow I^-$. Из этого следует, что в богатых карбонат-ионом алюминатных растворах преимущественно будет образовываться гидрокарбоалюминат. После выведение гидроталькита начнется образование гидросульфоалюмината, что позволит полностью очистить раствор от сульфат-иона и т.д.

Экспериментальная часть. В качестве конверсионной среды был использован синтетический раствор следующего состава, г/л: 120-250 $Na_2O_к$, 20-100 Na_2CO_3 и 50-120 Al_2O_3. Синтез гидрокарбоалюмината магния проводили, используя $MgO_ч$, алюминатно-щелочной раствор готовили растворением алюминиевого порошка марки А999 в щелочи. Процесс вели в термостойком стакане в течение нескольких часов при интенсивном перемешивании (n = 400 об/мин). Пульпу фильтровали, кек сушили при температуре 100 °С в течение 12 ч.

В табл.1 представлены условия синтеза и степень формирования фазы ГКАМ. Процесс ускоряется с ростом температуры и концентрации щелочи, что объясняется активацией ионообменных процессов. Наибо-

лее чистые образцы получены при значениях каустического модуля 3,87, температуре 80-90 °С и интенсивном перемешивании.

Таблица 1

Условия синтеза ГКАМ (*С* Al_2O_3=85 г/л)

Номер образца	$\alpha_к$	*Т*, °С	τ, ч	$C(CO_3^{2-})$, г/л	Содержание ГКАМ в твердой фазе, %
1	3,87	20	6	30	3
2	3,87	40	6	30	8
3	1,4	60	6	30	17
4	3,87	80	6	30	95
5	1,2	80	1	30	26
6	1,2	90	6	30	83
7	3,87	80	4	30	90

Продукты, полученные описанным способом, были проанализированы на дифрактометре XRD-7000 фирмы «Shimadzu». Рентгенофазовый анализ наиболее чистого образца (№ 4) (рис.3) показал, что продукт – гидроталькит – высокой чистоты (острый пик $2\theta = 11{,}8°$).

Под высокой чистотой образца в контексте данного исследования подразумевается отсутствие дифракционных линий, присущих другим соединениям магния. Отсутствие нехарактерных линий на дифрактограмме является признаком того, что присутствие других соединений в сколь-либо значительных количествах не наблюдается.

Степень окристаллизованности вещества можно оценить по ширине пиков. Узкие интенсивные пики указывают на высокую степень кристаллизации, а также на однородность образца и, следовательно, на изотропность его физико-химических свойств.

Исследовалась сорбционная активность синтезированных гидрокарбо- и сульфоалюминатов магния по отношению к органике алюминатных растворов. Преимущество применения такого рода соединений представляется двумя аспектами: 1) обработка алюминатного раствора не влечет за собой связывание Al_2O_3 в нерастворимые соединения, а значит, не приводит к изменению технологического состава раствора; 2) предполагает энергосберегающую технологию регенерации сорбента.

Алюминатный раствор в объеме 75 $см^3$ наливался в фарфоровый стакан, при интенсивном перемешивании добавлялся сорбент. После термостатирования осадок отделялся фильтрацией, кек высушивался при температуре 50 °С. Фильтрат анализировался на содержание органики и Al_2O_3.

Содержание окрашенных органических веществ (ООВ) определяли фотометрическим методом, основанном на измерении оптической плотности исследуемого раствора. Измерения проводили на спектрофотометре Leki SS 1207 UV при длине волны λ=440 нм. Раствор предварительно разбавляли 10 раз. Была определена непосредственная связь между оптической плотностью раствора и содержанием ООВ. Фотометрический метод отличается быстротой, точностью и хорошей вос-

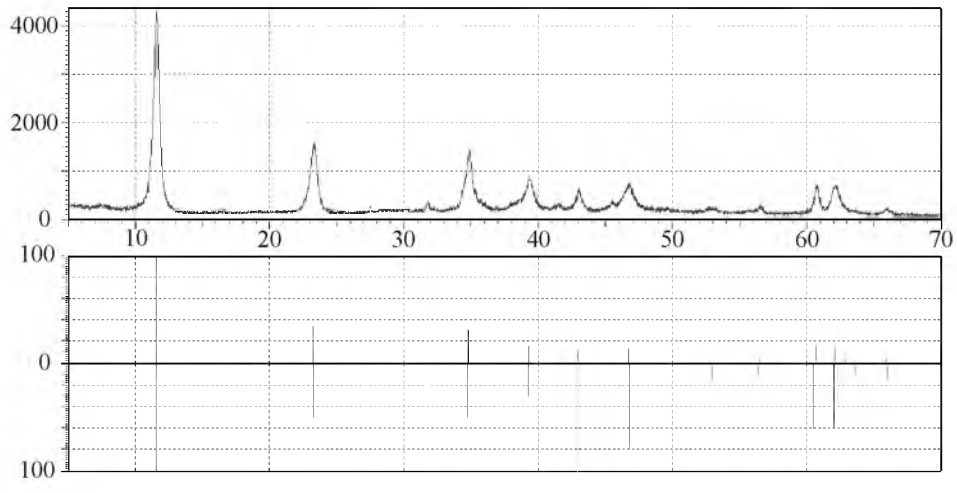


Рис.3. Рентгенограмма гидрокарбоалюмината магния

Таблица 2

Параметры сорбционной очистки алюминатных растворов

Сорбент	$m_{сорб}$, г	T, °С	τ, мин	$m_{сорб\ ООВ}$, мг	Δm Al_2O_3, г	$m_{кека}$, г
MgO	10	20	10	684	0,1	11,2
	10	40	10	702	0,05	10,9
	10	60	10	839	0,4	12,2
	10	80	10	918	1,63	20,2
	10	80	5	522	0,6	12,3
	10	80	20	774	1,19	17,6
	10	80	30	972	2,45	21,7
	10	80	60	1107	3,85	24,4
	10	80	180	1224	4,2	26,07
ГКАМ	9	20	10	756	0,01	9,9
	9	40	10	693	–	8,5
	9	60	10	630	–	9,4
	9	80	10	432	0,15	6,9
	6	20	10	810	–	7,1
	4	60	30	468	–	4,3
	3	30	20	450	–	3,6
	9	20	30	756	0,3	9,45
	9	20	5	711	–	9,7
ГСАМ	9	20	10	832	–	9,9
	9	40	10	738	–	9,5
	9	60	10	666	–	10,1
	9	80	10	396	–	9,46
$C_{акт}$	8	20	10	1199	–	–
	8	40	10	882	–	–
	8	60	10	45	–	–
	8	80	10	324	–	–

производимостью результатов, поэтому был выбран в качестве основного для исследования эффективности очистки.

Условия проведения эксперимента, а также данные по сорбции органики и Al_2O_3 на ГКАМ, ГСАМ, MgO и $C_{акт}$ из растворов приведены в табл.2.

Анализ значения сорбции показал, что в сравнении с такими сорбентами, как универсальный активированный уголь или известный в химии глинозема MgO, значительные сорбционные свойства проявляют синтезированные гидрокарбо- и сульфоалюминаты магния.

Выводы

1. Гидрокарбо- и сульфоалюминаты магния образуются при взаимодействии окиси магния с высокощелочным раствором алюмината натрия при активном перемешивании в течение нескольких часов. При этом образуются устойчивые в широком диапазоне температур и концентраций щелочи соединения.

2. Результаты, полученные на искусственных системах, моделирующих состав реальных алюминатных растворов, позволяют заключить, что гидрокарбоалюминаты магния могут быть получены в условиях, соответствующих параметрам глиноземного производства.

3. Как показали исследования, гидроталькитная структура устойчива и поддерживается на «генетическом уровне», что обусловливает легкость ее регенерации даже после температурной обработки. Регенерацию сорбционных свойств ГКАМ и ГСАМ возможно осуществить без больших энергетических затрат при температуре 250-400 °С

4. Гидрокарбо- и сульфоалюминаты магния являются активными сорбентами окра-

шенных органических соединений. Кроме того, отсутствие необходимости специальных условий (сорбент активен при 60 °С и комнатной температуре, а сам процесс завершается в течение ~5 мин) облегчает его реализацию.

5. Все эти факты указывают на перспективность разработки технологии очистки алюминатных растворов от органических соединений активными сорбентами – гидрокарбо- и сульфоалюминатами магния.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Государственный контракт № 16.525.5004 от 20 мая 2011 г.).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Amin S.* Humic substance uptake by hydrotalcites and pilcs / S.Amin, G.G.Jayson // Water resource. 1995. Vol.30. P.299-306.

2. *Steven P.Rosenberg.* Layered double hydroxides in the Bayer process: past, present, future / Steven P.Rosenberg, Lyndon Armstrong // Light metals. 2005. P.157-161.

3. *Yu.A.Zaytsev*. Some capabilities of removal of organic substances from Australian Bayer process liquors / Yu.A.Zaytsev, V.P.Lankin, V.Lipin, M.Stoljar // Light metals. 2000. P.59-64.

4. Misra C. Composition and properties of synthetic hydrotalcites / C.Misra, A.J.Perrotta // Clay and clay minerals. 1992. Vol.40. N 2. P.142-150

5.*Shigeo Miyata*. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds // Clays and clays minerals. 1983. Vol.31. N 4. P.305-311