УДК 669.712.1

Е.В.ТИХОНОВА, *аспирантка*, (*812*)*328-84-59*
Е.В.СИЗЯКОВА, *канд. техн. наук, доцент*, (*812*)*328-82-49*
Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург

E.V.TIKHONOVA, *post-graduate student*, (*812*)*328-84-59*
E.V.SIZYAKOVA, *PhD in eng. sc., associate professor*, (*812*)*328-84-59*
National Mineral Resources University (*Mining University*), *Saint Petersburg*

ИЗБИРАТЕЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ НЕКОТОРЫХ СОРБЕНТОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРАХ ТЕХНОЛОГИИ БАЙЕРА

Определена высокая избирательность гидрокарбоалюминатов щелочно-земельных металлов и оксида магния по отношению к наиболее опасным классам органических веществ, играющих определяющую роль в снижении степени декомпозиции и ухудшении свойств получаемого глинозема – гуминовые, карбоновые кислоты и высокомолекулярные органические соединения. Сода хорошо сорбирует гуминовые кислоты (около 40 %) и неэффективна для удаления карбоновых кислот и высокомолекулярных соединений. Вредоносные группы органических веществ, в основном, обеспечивают цветность алюминатного раствора. Фотометрический анализ дает объективную оценку содержания окрашенных органических веществ по отношению к исходному их количеству в алюминатном растворе.

Ключевые слова: окрашенные органические вещества, алюминатные растворы, избирательная сорбция, очистка от органики, технология Байера.

SELECTIVE ACTIVITY OF SOME SORBENTS OF ORGANIC COMPOUNDS IN ALUMINATE LIQUORS

Sharp selectivity of hydrocarboaluminates of caustic-earth metals and magnesium oxide in relation to the most dangerous classes of the organic substances playing defining role in decrease in extent of decomposition level and deterioration of produced alumina properties – humic, carboxylic acids and high-molecular organic compounds are defined. Soda is good for humic acids sorption (about 40 %) also is inefficient for removal of carboxylic acids and high-molecular compounds. Harmful groups of organic substances generally provide chromaticity of aluminate liquors. The photometric analysis states an objective assessment of the content of the painted organic substances in relation to their initial quantity in aluminates liquors.

Key words: colored organic compounds, aluminate liquors, selective sorption, purification from organic chemistry, Bayer's technology.

Проблема органических веществ в алюминатных растворах Байера давно закрепилась в списке злободневных проблем глиноземного производства. С их присутствием связывают снижение степени декомпозиции, ухудшение свойств продукционного глинозема (крупность, белизна), понижение уровня использования гидрометаллургического оборудования, интенсивное пенообразование.

Несмотря на тот факт, что степень снижения декомпозиции определяется линейной зависимостью от количества органического углерода в растворе, большинством авторов признается, что не вся органика одинаково вредна для процесса.

И.Д.Бибик и др. отмечают, что наибольший эффект на процесс декомпозиции оказывают карбоновые кислоты, в то время как за вспенивание ответственны гуминовые, фульво- и карбоновые кислоты [1].

А.Г.Широкова и др. [3] подтверждают, что при общем содержании органических

веществ в производственном растворе 30 г/л добавка 0,2 г/л глюконата натрия вызывает торможение декомпозиции (93 %), хотя поверхностное покрытие, адсорбированное органической примесью, составляет всего 3,5 %. Введение 0,36 г/л маннита приводит к покрытию 2 % поверхности затравки и обеспечивает 71 % торможения декомпозиции.

В зарубежной литературе также отмечается ведущая роль карбоновых кислот и высокомолекулярных соединений в снижении эффективности декомпозиции и образовании мелкого гидроксида алюминия [4-6].

Таким образом, во всем мире признается необходимость избирательного подхода при выборе метода очистки производственных растворов от органических соединений. Перспективным направлением является сорбционная очистка растворов, так как она менее затратна и может осуществляться в обычных для глиноземного производства условиях с использованием соответствующего гидрометаллургического оборудования.

Цель данного исследования – проверить избирательность сорбентов на основе щелочно-земельных металлов по отношению к опасным классам органических соединений.

Для проверки избирательной активности сорбентов на основе оксидных соединений кальция и магния из производственного упаренного алюминатного раствора Николаевского глиноземного завода (НГЗ) были выделены пять фракций органических соединений, различающихся физико-химическими свойствами: гуминовые кислоты, карбоновые кислоты, нейтральные соединения, фенолы и высокомолекулярные органические соединения (ВМС). Классы органических веществ получали осаждением и экстракцией в органических растворителях по схеме, применяемой на Николаевском глиноземном заводе.

Физические свойства фракций:

• гуминовые кислоты – группа темноокрашенных гумусовых кислот, растворимых в щелочах и нерастворимых в кислотах;

• карбоновые кислоты – красно-коричневые вещества с острым запахом, хорошо растворимые в воде;

• нейтральные соединения – бесцветные вещества, хорошо растворимые в воде, содержащие полярные функциональные группы;

• фенолы – бесцветные органические соединения с характерным запахом;

• высокомолекулярные соединения – красно-коричневые, вязкие смолистые вещества.

Таким образом, наиболее вредоносные классы органических веществ (гуминовые, карбоновые кислоты и ВМС) обладают ярко выраженной цветностью. Сравнение оптиче-

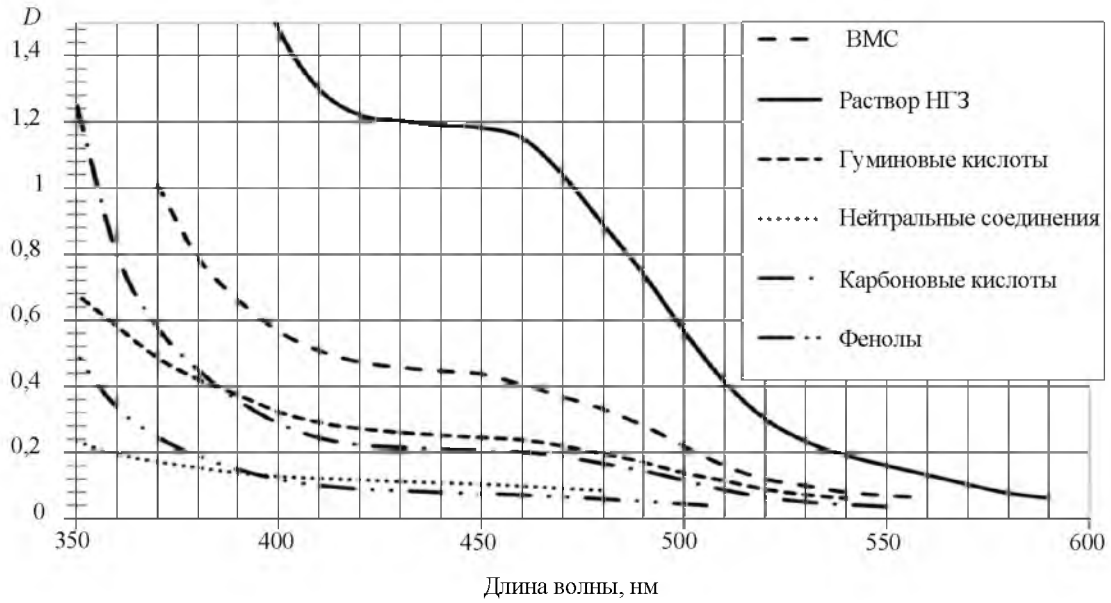


Рис.1. Фотометрические характеристики органических веществ

ских плотностей растворов выделенных фракций с характеристикой алюминатного раствора НГЗ позволяет заключить, что присутствие именно этих классов органики, в основном, обусловливает окрашивание производственного алюминатного раствора в темный красно-коричневый оттенок (рис.1).

Как оказалось, с незначительной погрешностью (±1,5 %) справедливо следующее равенство:

$$D_{а.р} = \sum D_{фр}. \qquad (1)$$

Фотометрический анализ алюминатных растворов с различным содержанием органических веществ показал, что оптическая плотность раствора является функцией концентраций гуминовых, карбоновых кислот и ВМС, т.е. окрашенных органических веществ (ООВ) (рис.2).

Следовательно, цветовая характеристика (оптическая плотность) раствора может являться достоверным показателем содержания органических примесей в щелочно-алюминатных растворах, что дает возможность использовать фотометрический анализ в качестве экспресс-метода для оценки содержания органических веществ при разработке способа очистки алюминатных растворов. В этом случае оптическая плотность исходного раствора принимается за 100 %, находится область длин волн, в которой действует закон Бугера–Ламберта–Бера, строится градуировочный график, с помощью которого определяется содержание ООВ в обработанном сорбентами алюминатном растворе.

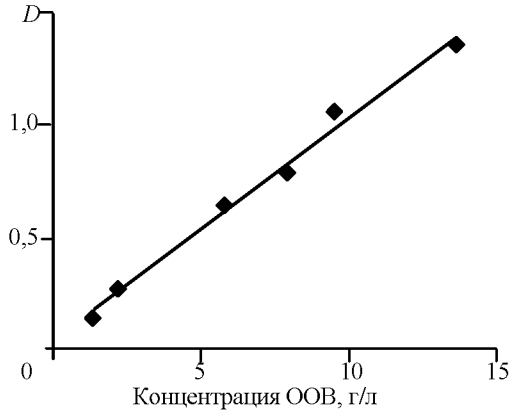


Рис.2. Зависимость оптической плотности алюминатного раствора НГЗ от концентрации ООВ (длина волны 440 нм)

Степень очистки алюминатного раствора от ООВ определяется по формуле

$$(D_{исх}–D_1)100\ \% / D_{исх}, \qquad (2)$$

где $D_{исх}$ – оптическая плотность раствора до обработки сорбентом; D_1 – оптическая плотность раствора после сорбции.

Исследовались сорбционные свойства оксида магния, гидрокарбоалюмината магния $n MgO \cdot Al_2O_3 \cdot CO_2 \cdot mH_2O$ (ГКАМ) (полученного 30-минутным взаимодействием MgO с алюминатным раствором при 80 °С), а также гидрокарбоалюмината кальция $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CO_2 \cdot 11H_2O$ (ГКАК) и основного карбоната натрия (соды).

Навеску фракций органических веществ растворяли в крепкой щелочи NaOH 150 г/л в количестве, достаточном для достижения концентрации, аналогичной упаренному алюминатному раствору НГЗ (табл.1).

Таблица 1

Состав растворов-образцов

Раствор	$C_{гум}$, г/л	$C_{карб}$, г/л	$C_{фен}$, г/л	$C_{нейтр}$, г/л	$C_{ВМС}$, г/л	$V_{р-ра}$, мл
1	1,41	–	–	–	–	200
2	–	6,4	–	–	–	200
3	–	–	2,9	–	–	150
4	–	–	–	4,0	–	150
5	–	–	–	–	21	200
6	1,41	6,4	2,9	4,0	21	200

К 50 мл раствора 1 прибавляли навеску сорбента 1,2 г. Перемешивание осуществлялось на магнитной мешалке, время взаимодействия 10 мин. Аналогичную процедуру проводили с остальными растворами для каждого вида реагента. Результаты сорбции представлены в табл.2.

Таблица 2

Избирательность отдельных видов сорбентов

Раствор	ГКАМ	ГКАК	MgO	Сода
1	55,2/94	47,6/81	49,4/84	23,6/40,2
2	229,3/86	109,3/41	200/75	6,9/2,6
3	54,4/45	31,4/26	39,9/33	–/–
4	51,7/31	2/1,2	55/33	–/–
5	603,7/69	157,5/18	420/48	9,8/1,12
6	994,3/55,7	347,8/19,9	764,3/42,8	146,4/8,2

Примечание. В числителе сорбция – в миллиграммах на грамм, в знаменателе – в процентах.

Высокие сорбционные характеристики наблюдаются у соединений магния (гидрокарбоалюмината магния и оксида магния), более 42 % органических веществ, ниже этот показатель у гидрокарбоалюмината кальция, тем не менее, именно гуминовые и карбоновые кислоты, а также ВМС сорбируются ГКАК в бóльшей степени – 81, 41 и 18 % соответственно.

Таким образом, смесь оксидных соединений кальция и магния проявляет отличные избирательные сорбционные свойства по отношению к наиболее вредным для технологического процесса классам органических веществ. Полученные данные позволяют рассчитывать на высокую эффективность способа очистки алюминатных растворов схемы Байера от органических веществ соединениями, содержащими в своем составе оксиды щелочно-земельных металлов (наиболее дешевым источником является обожженный доломит).

Результаты, полученные по сорбции ОВ содой, согласуются с известными данными [2]. Сода избирательна по отношению к гуминовым кислотам (около 40 %), однако ее сорбционные свойства в общем и целом невелики (около 8 %), что не может кардинальным образом повлиять на проблему органики в растворах технологии Байера.

Выводы

1. Не все классы органических веществ, накапливающихся в алюминатных растворах Байера, одинаково вредны для процесса. Было замечено, что органические вещества, с присутствием которых связывают ухудшение технологических показателей, обусловливают и цветность раствора.

2. Фотометрический анализ позволяет с высокой точностью оценить степень очистки алюминатных растворов Байера (в процентах, долях по отношению к исходному их содержанию) от наиболее опасных фракций органических веществ: гуминовых кислот, карбоновых кислот, высокомолекулярных соединений.

3. Гидрокарбоалюминаты кальция и магния, а также MgO обладают хорошими сорбционными свойствами (более 42 %) и высокой избирательностью по отношению к наиболее опасным классам органических веществ.

4. Сода хорошо сорбирует гуминовые кислоты, но неэффективна при очистке от карбоновых кислот и ВМС.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Влияние органических соединений на декомпозицию алюминатных растворов / И.Д.Бибик, Ш.Ж.Жоробекова, Н.З.Насыров, Л.Н.Сынкова // Цветные металлы. 1984. № 9. С.43-45.

2. *Зайцев Ю.А.* Исследование поведения окрашенных органических веществ при кристаллизации соды из алюминатных растворов / Ю.А.Зайцев, Л.В.Никитина, В.А.Липин // Сборник научных докладов. Апатиты, 2009. С.44-47.

3. Органические кислоты в растворах глиноземного производства / А.Г.Широкова, Л.А.Пасечник, В.С.Анашкин, С.П.Яценко // Материалы конф. Красноярск. 2003. С.42-44.

4. *Jose Pulpeiro.* Sizing an organic control system for the Bayer process // Light metals, 1998. P.89-94.

5. *Nicolas-Alexandre Bouchard.* Dynamic adsorption isotherm for some hydrate active organics and selected degradation products with implication for gibbsite precipitation yields / Nicolas-Alexandre Bouchard, Raymond Breault, Raymond Breault, Yannick Chouinard, Hugues Menard // Light metals. 2005. P.197-202.

6. *Joanne Loh.* The roles of adsorption in hydrate precipitation // Light metals. 2010. P.215-220.

REFERENCES

1. *Bibik I.D.* Influence of organic compounds on decomposition of aluminate liquors // Nonferrous metalls. 1984. N 9. P.43-45.

2. *Zaytsev Yu.A.* Investigation of colored organic compounds behavior during soda crystallization // Conf. paper. Apatity, 2009. P.44-47.

3. *Shirokova A.G.* Organic acids in aluminate liquors of alumina production // Conf. paper BAP. 2003. P.42-44.

4. *Jose Pulpeiro.* Sizing an organic control system for the Bayer process // Light metals, 1998. P.89-94.

5. *Nicolas-Alexandre Bouchard.* Dynamic adsorption isotherm for some hydrate active organics and selected degradation products with implication for gibbsite precipitation yields/ Nicolas-Alexandre Bouchard, Raymond Breault,, Raymond Breault, Yannick Chouinard, Hugues Menard // Light metals. 2005. P.197-202.

6. *Joanne Loh.* The roles of adsorption in hydrate precipitation // Light metals. 2010. P.215-220.