

**Ю.А.ЗАЙЦЕВ**, канд. техн. наук, доцент, (812)328-84-59

**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*

**Y.A.ZAITSEV**, PhD in eng. sc., associate professor, (812)328-84-59

**E.V.TIKHONOVA**, post-graduate student, (812)328-84-59

**E.V.SIZYAKOVA**, PhD in eng. sc., associate professor, (812)328-82-49

*National Mineral Resources University (Mining University), Saint Petersburg*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ОКРАШЕННОЙ ОРГАНИКИ АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ ПРИ ИХ ОБРАБОТКЕ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ

Исследовалось поведение примесей окрашенных органических веществ (ООВ) алюминатных растворов способа Байера при их обработке электролизом. Представлены экспериментальные данные о влиянии различных технологических параметров, найдены условия, позволяющие снизить содержание ООВ на 50-80 %.

**Ключевые слова:** алюминатный раствор, упаренный раствор, окрашенная органика, окрашенные органические вещества, электролиз, фотометрия.

## INVESTIGATION OF THE COLORED ORGANIC COMPOUNDS BEHAVIOR IN ALUMINATE LIQUORS DURING ELECTROLYSIS TREATMENT

The behavior of impurities – colored organic compounds (COC) in aluminate liquors of Bayer process during electrolysis treatment was investigated. Experimental data for the impact of various technological parameters and conditions are found to reduce the content of COC to 50-80 %.

**Key words:** aluminate liquors, spend liquor, colored organic, electrolysis, photometry.

**Введение.** Использование на ряде глиноземных заводов России и стран СНГ импортных бокситов, обогащенных органическим веществом тропической флоры, приводит к интенсивному загрязнению алюминатных растворов органическими соединениями. Органические вещества, содержащиеся в бокситах, отрицательно влияют на процессы сгущения пульпы, на декомпозицию алюминатного раствора и размер зерен гидроксида алюминия, на зарастание оборудования и пенообразование растворов. Для очистки растворов от органических веществ основные предложенные методы можно подразделить на следующие группы:

- 1) упаривание раствора и выделение органики совместно с содовым осадком;
- 2) обработка растворов окислителями;
- 3) обработка синтетическими ионообменными материалами;
- 4) обработка растворов специфическими сорбентами;
- 5) термообработка исходного боксита;
- 6) деструкция органики при обработке раствора электролизом.

Предпосылкой исследования последнего метода для алюминатных растворов может быть их хорошая электропроводность, высокая концентрация примесей ООВ, а также «чистота» способа, не вносящего до-

полнительных примесей в раствор. Однако вызывает интерес также энергоёмкость и длительность процесса.

В литературе отмечается наибольшее отрицательное воздействие на технологию глинозема и галлия именно ООВ [3]. Количественных данных о степени их удаления (деструкции) при обработке растворов электролизом нами не найдено, имеются лишь сведения о невысокой скорости окисления гуминовых веществ [1].

**Экспериментальная часть.** В работе использовался упаренный маточный раствор от выделения гидроокиси алюминия, полученный при переработке бокситов Гвинеи и Ямайки классическим способом Байера.

Исходный раствор подвергался электролизу в фарфоровом цилиндрическом электролизере. Никелевый анод площадью  $35 \text{ см}^2$  располагался горизонтально у дна электролизера. Катод из нержавеющей стали площадью  $7,8 \text{ см}^2$  находился в верхней части электролизера на расстоянии 40 мм ( $i_a=855 \text{ А/м}^2$ ) или 20 мм ( $i_a=1140 \text{ А/м}^2$ ) от анода. Электролиз проводился при варьировании анодной плотности тока и температуры электролита, а также в ряде опытов дополнительно осуществлялось перемешивание электролита импеллерной мешалкой во время электролиза, лопасти которой располагались между электродами. Электролизер помещался в водяной термостат. В процессе электролиза ток поддерживался постоянным, периодически измерялось напряжение на электролизере. Через определенное время отбирались пробы электролита (2-5 мл) для определения содержания

ООВ по отношению к исходному раствору. Применялся фотометрический метод по естественной окраске раствора в видимой области при длине волны 440 нм. [2].

Следует отметить, что окраска производственного раствора весьма стабильна и практически не меняется в течение нескольких месяцев. Это свидетельствует о большой стойкости, прочности и равновесном состоянии окрашенных органических соединений производственных растворов способа Байера. По нашим данным, наибольший вклад в содержание органики и окрашивание раствора вносят высокомолекулярные соединения и карбоновые кислоты. Однако по интенсивности воздействия на окраску раствора следует отметить гуминовые вещества, которые, несмотря на незначительную концентрацию, интенсивно окрашивают раствор. Таким образом, окраска раствора (оптическая плотность) является величиной, присущей органическим соединениям раствора и зависящей от их концентрации. Этот факт, а также наблюдаемая стойкость окраски, определенный закон ее изменения с разбавлением, легкость фотометрического определения позволили использовать фотометрический метод для контроля за поведением ООВ при электролизе алюминатного раствора (см. таблицу, рис. 1, 2).

Как видно из полученных данных, в процессе электролитического разложения раствора значительно уменьшается содержание в нем ООВ. Глубина и скорость процесса разрушения окрашенной органики зависят от температуры электролита, анодной

Параметры эксперимента

| Номер опыта | Анодная плотность тока, $\text{А/м}^2$ | Температура электролита, $^{\circ}\text{C}$ | Напряжение на ванне, В | Продолжительность электролиза, ч | Содержание ООВ в электролите, % | Перемешивание |
|-------------|----------------------------------------|---------------------------------------------|------------------------|----------------------------------|---------------------------------|---------------|
| 1           | 1140                                   | 40                                          | 5,15                   | 3,0                              | 49,3                            | Нет           |
| 2           |                                        | 40                                          | 5,00                   |                                  | 38,0                            | Да            |
| 3           |                                        | 60                                          | 4,30                   |                                  | 29,3                            |               |
| 4           |                                        | 80                                          | 4,20                   |                                  | 20,8                            | Нет           |
| 5           | 855                                    | 40                                          | 4,65                   | 5,0                              | 53,7                            |               |
| 6           |                                        | 60                                          | 3,85                   |                                  | 43,9                            |               |
| 7           |                                        | 40                                          | 4,85                   |                                  | 41,1                            |               |
| 8           |                                        | 60                                          | 4,05                   |                                  | 22,3                            | Да            |
| 9           |                                        | 80                                          | 3,40                   |                                  | 19,3                            |               |

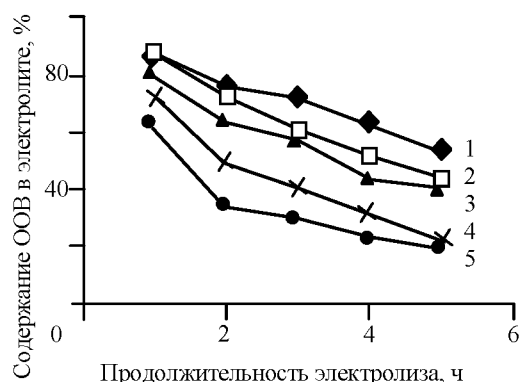


Рис. 1. Электролиз при анодной плотности тока 855 А/м²  
1 – 40 °С, без перемешивания; 2 – 60 °С, без перемешивания;  
3 – 40 °С, перемешивание; 4 – 60 °С, перемешивание;  
5 – 80 °С, перемешивание

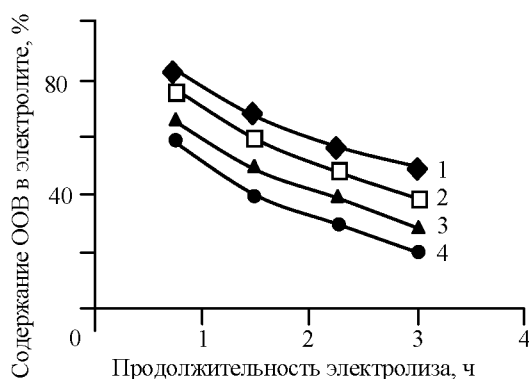
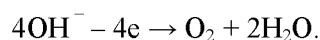


Рис. 2. Электролиз при анодной плотности тока 1140 А/м²  
1 – 40 °С, без перемешивания; 2 – 40 °С, перемешивание;  
3 – 60 °С, перемешивание; 4 – 80 °С, перемешивание

плотности тока, условий перемешивания раствора и продолжительности электролиза. Кинетика процесса деструкции ООВ представлена на рис. 1 и 2.

**Температура электролита.** Влияние температурного фактора изучалось при разной плотности тока и условиях перемешивания. С повышением температуры процесс разрушения ООВ интенсифицируется. Так, при анодной плотности тока 855 А/м² (рис. 1) в условиях перемешивания электролита за 3, 4 и 5 ч при повышении температуры конечное содержание ООВ в электролите составляло, %: 40 °С – 58,7; 45,6; 41,1; 60 °С – 40,4; 31,1; 22,3; 80 °С – 30,4; 23,6; 19,3. При большей плотности тока (1140 А/м²) влияние температуры проявляется в несколько меньшей степени (рис. 2).

**Анодная плотность тока.** Особый акцент на анодную плотность тока связан с предположением об определяющей роли анодного процесса, результатом которого является выделение кислорода на разрушение окрашенной органики:



Доказательством его справедливости, на наш взгляд, являются результаты опытов электролиза, когда расположенный у дна электрод является катодом, а верхний электрод – анодом. В этих опытах содержание окрашенной органики практически не изменялось в течение электролиза.

Как следует из рис. 1 и 2, повышение плотности тока при всех температурах приводит к ускорению процесса окисления органики, хотя при большей температуре относительное влияние роста плотности тока проявляется в меньшей мере. Однако, наряду с этим положительным фактором, с ростом плотности тока возрастает и удельный расход электроэнергии на единицу объема перерабатываемого раствора, что также должно приниматься во внимание. Если, например, ориентироваться на снижение органики до 40 % от исходного в упаренном растворе, то для 60 °С при плотности тока 855 А/м² затраты энергии составят примерно 114 кВт·ч/м³, а при 1140 А/м² – уже 161 кВт·ч/м³, хотя продолжительность электролиза уменьшится с 3 до 2,25 ч.

Таким образом, решающее влияние на выбор анодной плотности тока должны, очевидно, оказывать экономические факторы.

**Перемешивание электролита.** Перемешивание электролита, как показали результаты опытов, оказывает существенное влияние на увеличение скорости окисления окрашенной органики, причем эффективность этого влияния почти не зависит от температуры раствора (параллельный ход кривых для разных температур примерно на одинаковом расстоянии). Так, введение перемешивания раствора позволяет за 3 ч электролиза снизить, по сравнению с электролизом без перемешивания, содержание органики в конечном

растворе при 40 °С с 72,3 до 58,7 %; при 60 °С с 61,2 до 40,4 % при плотности тока 855 А/м<sup>2</sup>.

Такое эффективное влияние перемешивания в известной мере является неожиданным, поскольку раствор и так достаточно хорошо перемешивается выделяющимися при электролизе газами, в первую очередь, кислородом. Возможно, что перемешивание способствует увеличению продолжительности «активного контакта» выделяющегося активного кислорода с раствором, замедляя выход кислорода на поверхность электролизера. Естественно, что перемешивание достигается усложнением установки, повышением расхода электроэнергии, и целесообразность его введения должна быть обоснована экономически.

*Материал анода.* Никелевый анод отличается малой величиной перенапряжения выделения кислорода и хорошей стойкостью в щелочных растворах. Предварительные опыты с платиновым анодом показали большую интенсивность разрушения ООВ, хотя и при большем напряжении на ванне.

Характерно, что при вертикальном расположении электродов скорость разрушения ООВ резко снижается. Возможно, это связано со значительной ролью электрохимической деструкции органики, в первую очередь, в результате анодной разрядки. Об этом же свидетельствуют и ориентировочные результаты опытов по продувке нагретых растворов воздухом от микрокомпрессора, показавшие практическое отсутствие удаления ООВ.

## Выводы

1. Показана возможность значительного (60-80 %) удаления ООВ алюминатных растворов способа Байера при их обработке электролизом.

2. Основные факторы, увеличивающие скорость деструкции, – повышение температуры раствора, анодной плотности тока, перемешивание электролита.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Липп Г.Б. Электролитическое окисление гуминовых веществ в щелочных и содовых растворах / Г.Б.Липп, С.И.Кузнецов // ЖПХ. 1953. Вып.10.

2. Некоторые особенности использования магниесодержащих сорбентов для очистки алюминатных растворов от органических примесей: Сборник докладов научно-технической конференции / Ю.А.Зайцев, В.А.Липин, М.Б.Столяр, В.М.Сизяков. Николаев, 2000.

3. Тихонов Н.Н. Содержание органических веществ в бокситах различных типов и методы вывода этих веществ из процесса / Н.Н.Тихонов, А.Б.Быкова // Труды ВАМИ. 1968. № 4.

## REFERENCES

1. Lapp G.B., Kuznetsov S.I. Electrolytic oxidation of humic substances in alkaline solutions and soda // Journal of Applied Chemistry. 1953. Issue 10.

2. Zaitsev Y.A., Lipin V.A., Stolyar M.B., Sizyakov V.M. Some features of the use of magnesium sorbents for purification of aluminate solutions from organic impurities: Collection of scientific and technical conferences. Nikolaev, 2000.

3. Tikhonov N.N., Bykova A.B. Organic matter content in the bauxites of various types and methods of deriving these substances from the process // Proceedings VAMI. 1968. N 4.