

В.М.СИЗЯКОВ, д-р техн. наук, профессор, kafmetall@mail.ru

Е.С.КОНОНЕНКО, аспирант, kafmetall@mail.ru

Е.В.СИЗЯКОВА, канд. техн. наук, ассистент, kafmetall@mail.ru

Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург

V.M SIZYAKOV, Dr. in eng. sc., professor, kafmetall@mail.ru

E.S.KONONENKO, post-graduate student, kafmetall@mail.ru

E.V.SIZYAKOVA, PhD in eng. sc., assistant lecturer, kafmetall@mail.ru

National Mineral Resources University (University of Mines), Saint Petersburg

СВЕРХГЛУБОКОЕ ОБЕСКРЕМНИВАНИЕ АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОКАРБОАЛЮМИНАТОВ КАЛЬЦИЯ

Приведены результаты лабораторных исследований по сверхглубокому обескремниванию алюминатных растворов на основе добавок гидрокарбоалюмината кальция $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{CO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ при опережающем вводе в процесс оборотного гидрогранатового шлама. Получены качественно новые алюминатные растворы с кремниевым модулем (вес. отношение $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$), равным 50000 ед. Воздействие опережающего ввода гидрогранатового шлама на глубину обескремнивания дано с позиций теории гетерогенного катализа. Полученные результаты могут быть использованы при решении проблемы диверсификации производства при комплексной переработке фосфогипса в части синтеза гидрокарбоалюмината кальция на основе фосфомела.

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

SUPERDEEP DESILICONIZATION ALUMINATE SOLUTION BASED ON CALCIUM HYDROCARBOALUMINATES

The results of laboratory studies on super deep desilication of alumina liquors based on hydrocarboaluminate calcium supplements $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{CO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ in advance of entering into the process of working hydrogranat sludge. Obtained qualitatively new alumina liquors with a silicon module (weight ratio $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$) of 50000 units. Impact of type-ahead hydrogranat sludge to a desilication depth given from the viewpoint of heterogeneous catalysis. The results obtained can be used to solve the problem of diversification of production in the complex processing of phosphogypsum in the synthesis calcium hydrocarboaluminates on the basis of fosfomel.

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

В результате большого количества экспериментальных работ [см., например, 1] был исследован и доказан неожиданный по своему эффекту универсальный принцип активирующего воздействия на глубокое обескремнивание гидрогранатового шлама, введенного в алюминатный рас-

твор с некоторым опережением перед реакцией взаимодействия непосредственно гидрокарбоалюмината кальция (ГКАК) – $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{CO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ с кремнеземом. Этот принцип был проверен на самых различных алюминатных растворах и карбоалюминатах, синтезированных на основе карбо-

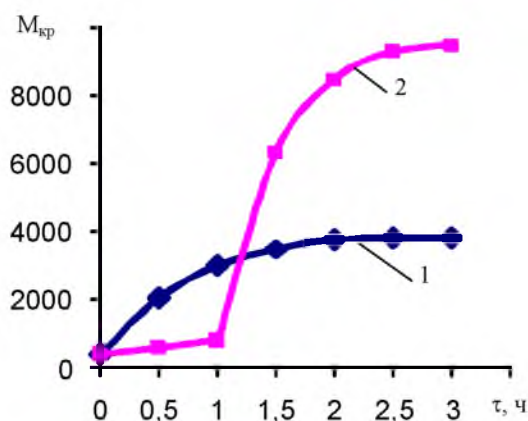


Рис. 1. Проявление каталитических свойств гидрогранатового шлама при карбоалюминатном обескремнивании

1 – совместный ввод безобжигового ГКАК и оборотного гидрогранатового шлама (100% оборота); 2 – опережающий ввод оборотного гидрогранатового шлама
Дозировка ГКАК – 5 г/л по $\text{CaO}_{\text{акт}}$

натного сырья Ачинского глиноземного комбината (Мазульское, Кия-Шалтырское месторождения известняков), Пикалевского глиноземного комбината (Пикалевское месторождение), ряда зарубежных месторождений (Сан-Карлос, Мексика; Болгарово, Болгария; Хургада, Египет и др.).

Одновременно неоднократно был проверен в лабораторных и промышленных условиях и "упрощенный" вариант этого принципа при одновременном вводе гидрогранатового шлама и карбоалюмината кальция, в результате чего было убедительно доказано, что в этом случае эффект активации реакции глубокого обескремнивания отсутствует. Мы проверили это положение на безобжиговом карбоалюминате, синтезированном в лабораторных условиях по методу [2] (рис. 1).

Опережающий ввод гидрогранатового шлама существенно интенсифицирует процесс сверхглубокого обескремнивания. При расходе ГКАК из расчета 10 г/дм³ по $\text{CaO}_{\text{акт}}$ и 100 %-ном обороте гидрогранатового шлама, ~25 г/дм³ по твердому, за реальное время промышленного обескремнивания (2 ч) на Пикалевском глиноземном комбинате достигают величины кремневого 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/дм³ по твердому можно без повышения расхода ГКАК довести кремневый модуль до 10000 ед. и более (т.е. до следов).

На рис. 2 приведена зависимость глубины обескремнивания при существующем промышленном расходе карбоалюмината 10 г/дм³ по $\text{CaO}_{\text{акт}}$ 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 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, гидрогранаты кальция.

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

Параллельно были поставлены опыты с «безобжиговым» ГКАК (рис. 2, кривые 3 и 4). Как следует из рис. 2, «безобжиговый» ГКАК проявляет более высокую активность, одновременно подтверждается влияние повышенного количества оборотного белого шлама. При использовании безобжигового ГКАК при 100 % оборота шлама кремневый модуль равен 20 000 ед., при увеличении оборота белого шлама до 200 % достигается величина кремневого модуля 50 000 ед. при сокращенном расходе реагента, 7 г/л $\text{CaO}_{\text{акт}}$ вместо 10 г/л по $\text{CaO}_{\text{акт}}$. Дальнейшее повышение оборота белого шлама нецелесообразно, т.к. это будет находиться на границе гидролиза, и небольшие колебания технологических режимов могут привести к серьезным осложнениям и даже созданию аварийных ситуаций (плохая сгущаемость шламов, значительные вторичные потери глинозема и щелочи).

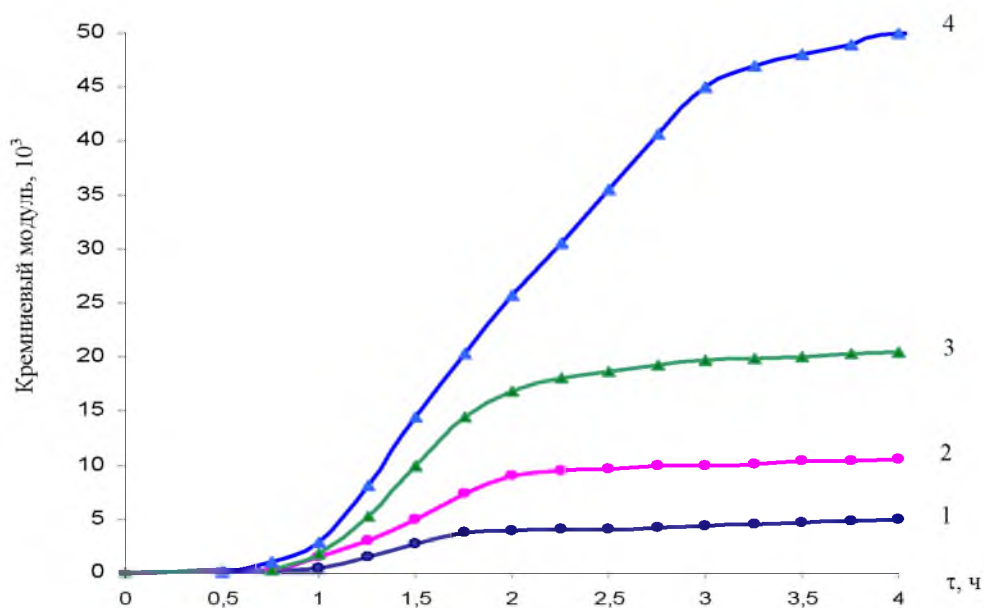


Рис.2. Влияние оборота белого шлама на сверхглубокое обескремнивание с добавками «обжигового» и безобжигового ГКАК

● – обжиговый ГКАК; ▲ – безобжиговый ГКАК

1 – 100 % оборота, 2 – 200 % оборота; расход 10 г/л по $\text{CaO}_{\text{акт}}$; 3 – 100 % оборота, расход 10 г/л по $\text{CaO}_{\text{акт}}$; 4 – 200 % оборота; расход 7 г/л по $\text{CaO}_{\text{акт}}$

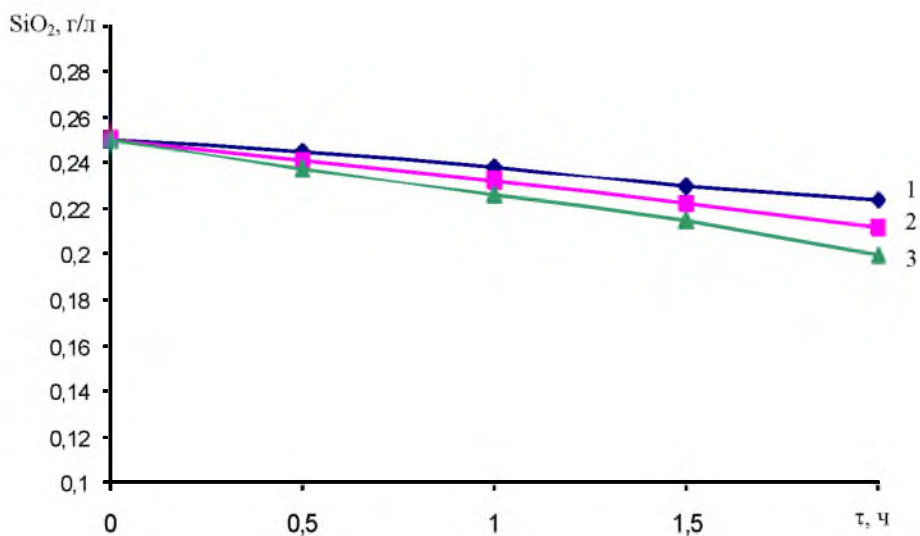


Рис.3. Обескремнивающая способность оборотного гидрогранатового шлама без добавок ГКАК

Оборотный шлам, г/л: 1 – 10,0; 2 – 20,0; 3 – 40,0

Интересно отметить, что само по себе количество оборотного гидрогранатового шлама почти не влияет на процесс обескремнивания, то есть шлам сам по себе не является обескремнивающим агентом. Дей-

ствительного, насыщение гидрогранатового шлама по SiO_2 соответствует примерно величине $n = 0,2$. Диффузия внутрь кристалла гидрограната при таком насыщении практически не идет [3], о чем свидетельствует и рис.3.

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 [4, 5], меньше «0» (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, $\sim 3,5 \text{ м}^2/\text{г}$, 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.

Полученные в работе результаты позволяют существенным образом усовершенствовать промышленную технологию глубокого обескремнивания алюминатных растворов. Они также могут быть распространены на решение проблемы диверсификации производства при комплексной переработке фосфогипса в части синтеза ГКАК на основе фосфомела [6].

Работа проводилась 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. СПб, 2005. С.134.
2. Сизяков В.М. Синтез карбоалюминатов кальция в системе $\text{CaCO}_3 - \text{NaAl}(\text{OH})_4 - \text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ / В.М.Сизяков, Е.В.Сизякова, А.А.Волкова // Цветные металлы – 2010: Сб. докл. 2-го Междунар. конгресса. Красноярск, 2010. С.379-383.
3. Сизяков В.М. Теория и практика обескремнивания алюминатных растворов. М., 1971.
4. Сизяков В.М. О различной устойчивости гидрогранатов и трехкальциевого гидроалюмината в растворах едкого натра при 30-40°C / В.М.Сизяков, М.Н.Смирнов // Цветные металлы. 1969. № 6. С.56-59.
5. Сизяков В.М. О некоторых причинах различной устойчивости гидрогранатов и трехкальциевого гидроалюмината в растворах едкого натра / В.М.Сизяков, М.Н.Смирнов // Цветные металлы. 1969. № 10. С.47-50.
6. Сизяков В.М. Разработка технологии комплексной переработки крупномасштабных отходов производства минеральных удобрений с получением товарных продуктов многофункционального назначения // Каталог инновационных разработок по приоритетному направлению «Рациональное природопользование». М., 2011. Вып.5. С.56-60.

REFERENCES

1. Brichkin V.N. Processes of mass crystallization from solutions in the production of alumina / V.N.Brishkin, V.M.Sizyakov. Saint Petersburg, 2005. P.134.
2. Sizyakov V.M. Synthesis of calcium hydrocarboaluminates in the $\text{CaCO}_3 - \text{NaAl}(\text{OH})_4 - \text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ system / V.M.Sizyakov, E.V.Sizyakova, A.A.Volkova. Siberian nonferrous metals. Krasnojarsk, 2010. P.379-383.
3. Sizyakov V.M. Theory and practice of desiliconization of aluminate solutions. Moscow, 1971.
4. Sizyakov V.M. On the stability of various hidrogranatov and tricalcium hidroaluminata in sodium hydroxide solution at 30-40 °C / V.M.Sizyakov, M.N.Smirnov // Non-ferrous metals. 1969. № 6. P.56-59.
5. Sizyakov V.M. Some reasons for different stability hidrogranatov and tricalcium hidroaluminata in solutions of sodium hydroxide / V.M.Sizyakov, M.G.Smirnov // Non-ferrous metals. 1969. № 10. P.47-50.
6. Sizyakov V.M. Development of technology of complex processing of large-scale waste fertilizer to produce commodity products of multi-purpose // The catalog of innovative developments in the primacy of the direction of «Environmental management». Moscow, 2011. Issue 5. P.56-60.