УДК 669.001

В.М.СИЗЯКОВ, Е.В.СИЗЯКОВА
Санкт-Петербургский государственный горный институт (*технический университет*)

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СВЕРХГЛУБОКОГО ОБЕСКРЕМНИВАНИЯ АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ВВОДОМ ГИДРОГРАНАТОВОГО ШЛАМА

Описана математическая модель процесса сверхглубокого обескремнивания алюминатных растворов с предварительным вводом оборотного гидрогранатового шлама, которая может быть использована для создания АСУТП процесса в технологической схеме комплексной переработки нефелинового концентрата на глинозем и попутные продукты.

In this article we describe mathematic model of the process of deep of decomposion of alumina solutions with entered of turning hydrogranatic cake before it. The model, we have offered, you can use for creation asutp process in technologic scheme of complex remake of nepheline concentrate in alumina and other products.

Развитие глиноземного производства в России и странах СНГ было ориентировано, в основном, на использование собственной сырьевой базы. Вследствие ограниченных запасов байеровских бокситов в сферу промышленного производства широко вовлекалось небокситовое высококремнистое сырье – нефелины. Усилиями отечественных ученых и инженеров были достигнуты выдающиеся результаты по созданию эффективных схем их комплексной переработки, которые получили мировое признание.

Сущность способа комплексной переработки нефелинов заключается в спекании сырой руды или концентрата с известняком во вращающихся печах при 1200-1300 °С. Полученный спек выщелачивают оборотными щелочно-алюминатными растворами. При этом растворимые компоненты спека – алюминаты щелочных металлов переходят в раствор, а в твердой фазе остается малорастворимый двухкальциевый силикат (нефелиновый шлам), перерабатываемый на портландцемент. Алюминатные растворы, существенно загрязненные SiO_2 (вследствие частичного разложения двухкальциевого силиката), обескремниваются и перерабатываются методом карбонизации и декомпозиции на гидроксид алюминия и карбонатные щелока. Гидроксид алюминия кальцинируется с получением глинозема, карбонатные растворы подвергаются политермическому выпариванию с выделением соды, поташа и галлия.

Большое влияние на развитие способа комплексной переработки нефелинов оказали труды ученых Горного института под руководством профессора В.М.Сизякова в области синтеза карбоалюминатных соединений кальция в среде сильных электролитов – алюминатных растворах. В результате была создана промышленная технология получения гидрокарбоалюмината кальция (ГКАК) и его эффективного использования при комплексной переработке нефелинов на глинозем и попутные продукты.

По способу Горного института на основе гидрокарбоалюмината кальция (ГКАК) в филиале ПГЗ-СУАЛ внедрена технология сверхглубокого обескремнивания (кремневый модуль, массовое отношение Al_2O_3/SiO_2=4000), обеспечившая получение глинозема высших марок Г-00, Г-000. В результате проведенных исследований и опытно-промышленных испытаний выявлены новые возможности повышения активности ГКАК в реакциях с твердыми растворами типа гидрогранатов кальция, создавая условия для гетерогенного катализа на поверхности гидрогранатовых со-

единений, что ведет к разработке технологии получения качественно новых алюминатных растворов с кремневым модулем 50 000, т.е. к практически полному разделению ионов Al (III) и Si (IV) в среде сильных электролитов.

Для подготовки АСУТП процесса сверхглубокого обескремнивания с повышенным оборотом гидрогранатового шлама разработана соответствующая математическая модель. В рамках общей модели процесса обескремнивания в присутствии гидрокарбоалюмината кальция (ГКАК) обескремнивание с предварительной добавкой белого шлама можно рассматривать как процесс взаимодействия ионов кремния с ГКАК, протекающий в кинетической области. Такому процессу отвечает уравнение кинетики образования гидрограната

$$dM/dt = -J_{Si} + KA^m C^n_{Si}, \qquad (1)$$

где M – количество выделившегося гидрограната, г/дм^3; J_{Si} – количество SiO_2, выделившееся в индукционном периоде, г/(дм^3·с); K – константа скорости химической реакции; A и C_{Si} – концентрация карбоалюмината кальция (по CaO) и кремния (по SiO_2), соответственно, г/дм^3, m и n – порядки реакций по CaO и SiO_2, соответственно.

Для идентификации предложенной математической модели (определения константы скорости реакции K и порядков реакции m и n) использованы данные активных лабораторных экспериментов. Опыты проводились с алюминатными растворами состава, отвечающего условиям II стадии обескремнивания филиала ПГЗ-СУАЛ, при добавке 40 г/дм^3 белого шлама и экспозиции суспензии 30-60 мин. Навеску ГКАК варьировали в диапазоне 2-7,5 г/дм^3 CaO, а температуру в диапазоне 70-95 °С. Интегрирование уравнения (1) с учетом балансового соотношения $M = C^o_{Si} - C_{Si}$ (здесь C^o_{Si} – начальная концентрация SiO_2) дает для $n \neq 1$ и $n = 1$ соответственно

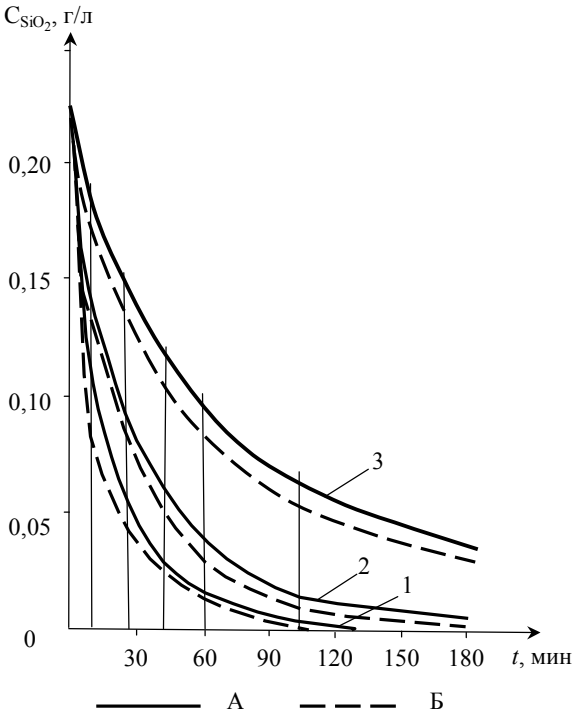
$$\frac{1}{(n-1)A^m}\left(\frac{1}{(C^0_{Si})^{n-1}} - \frac{1}{C^{n-1}_{Si}}\right) = Kt\,; \qquad \frac{1}{A^m}\ln\frac{C^0_{Si}}{C_{Si}}\,. \qquad (2)$$

Эти выражения выравнивали заменой переменных $C^0_{Si} \rightarrow y$ вида для $n \neq 1$ и $n = 1$ соответственно

$$y = \frac{1}{(n-1)A^m}\left(\frac{1}{(C^0_{Si})^{n-1}} - \frac{1}{C^{n-1}_{Si}}\right); \qquad \frac{1}{A^m}\ln\frac{C^0_{Si}}{C_{Si}}\,.$$

Оказалось, что при $n = 1$ в большей части опытов графики зависимости $y(t)$ не отличаются от прямой линии и не меняют выпуклость. Поэтому можно принять порядок реакции по SiO_2 $n = 2$. Для определения порядка реакции по CaO был проанализировали характер семейства графиков $y(t)$ для различных навесок ГКАК при неизменной температуре процесса обескремнивания. Таким образом, кинетическое уравнение (2) принимает вид

$$\frac{2}{A^2}\left(\frac{1}{(C^0_{Si})} - \frac{1}{C^1_{Si}}\right) = Kt\,.$$



Результаты проверки математической модели карбоалюминатного обескремнивания с опережающим вводом гидрогранатового шлама в количестве 40 г/л при температуре 95°С

1,2, и 3 – дозировка ГКАК по $CaO_{акт}$ 7,5; 5,0 и 2,0 г/л соответственно; А и Б – экспериментальные и расчетные данные

или в явной форме

$$C_{Si}(t) = \frac{C_{Si}^0}{((1 + 0{,}5KA^2(C_{Si}^0)t)^2}. \qquad (3)$$

Зависимость константы скорости реакции K от температуры T мы искали в форме уравнения Аррениуса

$$K = K_0 \exp\left[-\frac{\Delta E}{RT}\right], \qquad (4)$$

где K_0 – предэкспоненциальный множитель; ΔE – энергия активации; R – универсальная постоянная; T – абсолютная температура.

Обработка экспериментально найденных значений угловых коэффициентов графиков $y(t)$ по этому уравнению дала следующие значения энергии активации и коэффициента:

$\Delta E = 61{,}9$ кДж/моль и $K_0 = (1{,}32 \pm 0{,}2)\cdot 10^7$.

Для сравнения заметим, что определенная в тех же условиях энергия активации для реакции образования гидрограната равна 65,5 кДж/моль, что весьма близко к найденной величине.

На рисунке приведены экспериментальные и рассчитанные по уравнениям (3) и (4) кинетические зависимости $C_{Si}(t)$ для $T = 368$ К.

Проверка модели по экспериментальным данным показала, что она адекватна описываемому процессу по критерию Фишера.