УДК 669.712.17

В.Н.БРИЧКИН, Е.В.СИЗЯКОВА
Санкт-Петербургский государственный горный институт (технический университет)
Р.С.ГОРДЕЕВ
АО ВАМИ, Санкт-Петербург

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОБЕСКРЕМНИВАНИЕ АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ НА АКТИВИРОВАННЫХ ЗАТРАВКАХ

Изложены вопросы теории и практики низкотемпературного обескремнивания алюминатных растворов. Дано научное обоснование использования активированного нефелинового концентрата в качестве затравки для кристаллизации гидроалюмосиликата натрия. Представлены материалы экспериментальных исследований по равновесию и кинетике обескремнивания в системе активированный нефелиновый концентрат – алюминатный раствор. Показана возможность достижения технологических показателей низкотемпературного процесса, достаточных для последующего глубокого осаждения кремнезема.

Questions of theory and practice of low temperature process of decomposing of alumina solutions are present in this work. Scientific motivations of using activate nepheline concoction as seeding agent for HASN crystallizations is given. Experimental study material on the chemical equilibrium and kinetics of decomposition process in the system activate nepheline concoction – aluminate solution is present in this paper. The possibility of achievement of technological low temperature process factors sufficient for following full precipitating silica is shown.

Современное состояние теории и практики обескремнивания алюминатных растворов в полной мере обеспечивает выпуск высококачественной продукции при переработке алюмосиликатного сырья с приемлемыми расходными показателями [1]. В то же время использование автоклавной технологии, даже в ее усовершенствованном виде, связано с большими капитальными затратами и расходом пара высокого давления [10]. Известная альтернатива существующей технологии заключается в низкотемпературном процессе, исследование и практическое опробование которого выявило ряд проблем, связанных с оборотом затравки [7]. Необходимые решения для устранения существующих недостатков могут быть приняты на основе физико-химического анализа системы $Na_2O – Al_2O_3 – SiO_2 – H_2O$ с учетом реальных условий осаждения гидроалюмосиликата натрия (ГАСН). В первую очередь необходимо оценить роль температуры в процессе обескремнивания, величина которой определяет аппаратурное оформление, и попытаться скомпенсировать за счет других технологических факторов негативные последствия ее снижения.

С позиций растворимости ГАСН температура не является высокозначимым фактором, так как в интервале 100-175 °С обеспечивает незначительное уменьшение растворимости [5, 7]. Последнее, по нашему мнению, можно объяснить понижением устойчивости алюмокремниевых комплексов переменного состава. Дальнейшее повышение температуры приводит к нежелательному увеличению растворимости SiO_2, отражающему изменения в ионной структуре алюминатного раствора.

В качестве кинетического фактора температура играет заметно большую роль, что показано В.М.Сизяковым, определившим энергию активации начального периода осаждения ГАСН. В лабораторных исследованиях и при обескремнивании в промышленном масштабе она составила 84 кДж/моль [7]. Для уточнения кинетической значимости температуры следует обратить внимание на от-

дельные этапы осаждения ГАСН и в первую очередь на скорость образования центров кристаллизации. По данным М.Н.Смирнова, предельная метастабильная концентрация SiO_2 относительно кристаллизации ГАСН в несколько раз превышает равновесную, что находит отражение в существовании широкой метастабильной области пересыщенных растворов, связанной с большой работой образования критического зародыша. Уменьшение этой работы с ростом температуры, согласно теории Фольмера – Гиббса, снижает размер критического зародыша и увеличивает вероятность его возникновения [11]. Таким образом, при данной степени пересыщения рост температуры уменьшает продолжительность индукционного периода и частично облегчает образование новой фазы. Кинетические затруднения, связанные с этим аспектом, обычно преодолевают путем кристаллизации на затравке, удобной с технологических позиций и обеспечивающей приемлемую скорость процесса [4, 11]. Однако примеси, имеющиеся в растворе, способны в значительной степени «отравлять» поверхность затравки за счет адсорбции и не только существенно затормозить рост затравки, но и прекратить его вообще. Таким образом, затравочная активность ГАСН в щелочном растворе может заметно снижаться [2, 6]. Однако согласно уравнению Де Бура достаточно активная роль температуры способствует тепловой десорбции примеси и создает условия для скоростного гидротермального синтеза [3].

Как известно, в случае идентичности затравки и кристаллизующегося вещества, потребуется минимальное пересыщение для начала кристаллизации. При кристаллизации на чужеродном материале, принимая во внимание энергию деформации, затрачиваемую вследствие различий в параметрах кристаллической решетки, работа гетерогенного образования двухмерных зародышей по сравнению с гомогенным образованием может быть и больше [4]. Еще один аспект использования затравки связан с ее активностью, а точнее, количеством активных точек роста, которые согласно существующим представлениям отождествляются с изломами на ступенях, местами у гладких участков ступеней, электронными дефектами и т.д. Их концентрация для равновесного кристалла определяется степенью дефектности кристаллической решетки и нестехиометрии состава, что создает предпосылки для механохимической активации. Дополнительный эффект пересыщения раствора при использовании затравки вызывают микротрещины и углубления, уменьшающие растворимость кристаллизующегося компонента [6]. Однако этот фактор, как известно, имеет существенное значение только на микроуровне и не применим к объектам макроразмера. С увеличением пересыщения при кристаллизации малорастворимых соединений число точек роста быстро возрастает, что отражает кинетическую роль этого фактора [9].

Приведенный анализ показывает, что компенсация последствий снижения температуры, как важнейшего физико-химического фактора обескремнивания, может быть обеспечена за счет введения активной затравки, обладающей пониженной адсорбционной способностью по отношению к компонентам раствора и в то же время структурно достаточно близкой к кристаллизующемуся веществу. По нашему мнению, большинству перечисленных требований отвечает дополнительно активированный нефелиновый концентрат. Возможность его однократного использования, исключающего понижение активности за счет укрупнения и роста совершенства кристаллической поверхности, обеспечивается выводом части производственного потока на измельчение и обескремнивание с последующим возвратом твердых продуктов в основное производство.

Экспериментальное определение физико-химических характеристик измельченного нефелинового концентрата выявило некоторые отличия в природе его активации. При измельчении на необескремненном алюминатном растворе активация наступает главным образом за счет быстрого образования зародышей ГАСН в местах разлома нефелина, сопровождающегося осаждением кремнезема уже в первые 30-60 с. В твердой фазе этого периода с помощью инфракрас-

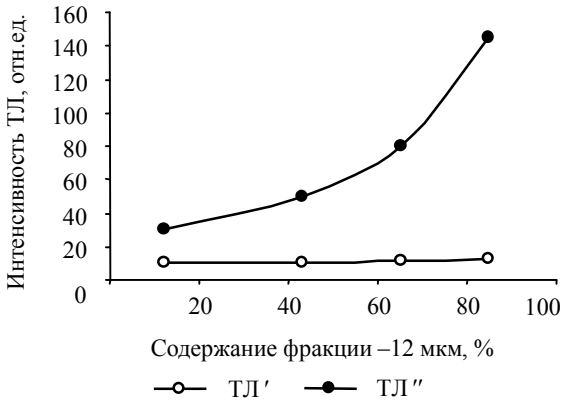


Рис.1. Зависимость интенсивности термолюминесценции от тонины измельчения

ТЛ′ и ТЛ″ – кривая первичной и наведенной термолюминесценции соответственно

ной спектрометрии фиксируется наличие цеолита-X, т.е. наиболее активной формы ГАСН. Кристаллооптический анализ позволил установить долю дефектных областей в обломочных индивидах, составляющую до 70 % и более. Полученные данные не позволяют говорить о длительном существовании во времени активности, наведенной вследствие разрыва химических связей, так как избыточная поверхностная энергия практически мгновенно будет скомпенсирована за счет адсорбции гидроксокомплексов Al (3+) и Si (4+). В этом и заключается особенность активации в присутствии алюминатного раствора.

Сухой размол в пружинной мельнице, по результатам ИК-спектрометрии, вызывает разрыв слабых связей между алюмокислородными полимерами, приводящий к исчезновению характерного частотного дубля 700 и 720 $см^{-1}$. Для более детального исследования наведенной активности образцы нефелина после сухого измельчения изучали методом термолюминесценции. Спектры препаратов кольского нефелинового концентрата получали спустя 5-10 дней после измельчения. Результаты исследований показали практическую идентичность рефлекса первичной термолюминесценции (ТЛ') для всех проб, что объясняется предельным насыщением кристаллов нефелина поверхностными дефектами (рис.1). Вторичная термолюминесценция (ТЛ") под воздействием γ-квантов Cs^{137} существенно возрастает с тониной помола (рис.1), при этом пик кривой интенсивности смещается из области 360 °С в область 180 °С. Это указывает на значительное количество объемных дефектов, проявляющихся под воздействием излучения, что позволяет рассчитывать на подпитку поверхностных дефектов за счет миграции объемных.

Для практической оценки степени активации нефелинового концентрата и оптимизации технологического режима низкотемпературного обескремнивания был выполнен комплекс лабораторных исследований по растворимости SiO_2 в системе алюминатный раствор – активированный нефелиновый концентрат, а также кинетике обескремнивания на промышленных алюминатных растворах. Изотермы установившегося равновесия снимали при температурах 75, 85, 95 и 105 °С. Концентрацию алюминатного раствора изменяли от 60 до 110 г/л по Al_2O_3 при $\alpha_к$ = 1,44-1,48 и начальном кремневом модуле 35 ед. В опытах применяли измельченный нефелиновый концентрат с остатком на сите +80 мкм 5,2 и 0,0 %. Количество затравки измельченного нефелинового концентрата во всех опытах составляло 75 г/л. Время, за которое достигалось технологическое равновесие, в различных опытах было неодинаковым и в основном определялось температурой процесса, концентрацией раствора, степенью измельчения затравки и изменялось от 12 ч при температуре 75-85 °С до 6-4 ч при 95-105 °С. Слабые растворы обескремнивались быстрее. При этом была установлена независимость равновесной концентрации от степени помола концентрата, что может свидетельствовать о равновесии с измельченным нефелином гидроксокомплексов Al (3+) и Si (4+) примерно одинаковой структуры. На рис.2 приведены политермы растворимости SiO_2 в системе нефелиновый концентрат – алюминатный раствор, а на рис.3 – зависимость равновесного кремниевого модуля от температуры в алюминатных растворах различной концентрации. Имеющиеся результаты свидетельствуют о существенном влиянии температуры на достижение технологического равновесия по крем-

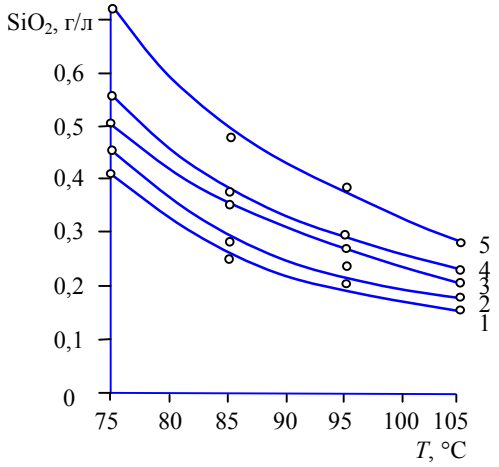


Рис.2. Политермы равновесия в системе активированный нефелиновый концентрат – алюминатный раствор при концентрации Al_2O_3, г/л

1 – 60; 2 – 70; 3 – 80; 4 – 90; 5 – 110

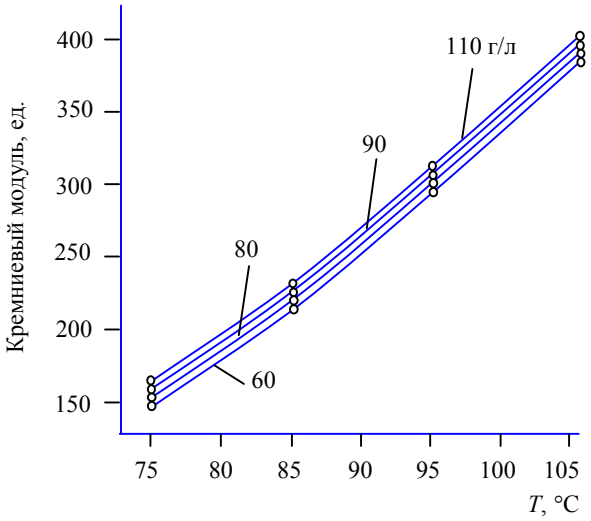


Рис.3. Зависимость равновесного кремниевого модуля от температуры в системе активированный нефелиновый концентрат – алюминатный раствор

незему и пригодности полученных растворов для последующего полного выделения кремнезема при добавке гидрокарбоалюмината кальция (ГКАК).

Определение длительности низкотемпературного обескремнивания выполнялось на промышленных растворах следующего состава, г/дм^3: Al_2O_3 – 97,8; Na_2O_y – 12,4; $\alpha_к$ – 1,46; SiO_2 – 2,87. В первой серии опытов в качестве затравки использовали нефелиновый концентрат, измельченный на указанном алюминатном растворе при Ж:Т = 1:1, температуре 65 °С в течение 40 мин. Ситовая характеристика концентрата после размола отвечала остатку на сите 0,08, равному 5,9 %. Исследования кинетики обескремнивания проводили при дозировке затравки 50 (числитель) и 100 г/дм^3 (знаменатель) и температуре 90 °С (табл.1, 2).

Таблица 1

Низкотемпературное обескремнивание с затравкой нефелинового концентрата, измельченного в шаровой мельнице

Продолжительность обескремнивания, ч	Состав раствора после опытов, г/дм^3		
	Al_2O_3	SiO_2	Кремниевый модуль, ед.
1	96,9/97,2	2,42/2,2	40,0/44,2
2	95,8/95,8	0,64/0,59	149,6/162,3
3	95,4/95,6	0,51/0,42	187,0/227,6
4	94,9/95,2	0,48/0,36	197,5/264,4
6	95,2/95,3	0,41/0,36	232,0/264,3

Во второй серии опытов затравку для обескремнивания получали путем сухого измельчения нефелинового концентрата в пружинной мельнице в течение 60 с (табл.2).

Таблица 2

Низкотемпературное обескремнивание с затравкой нефелинового концентрата

Продолжительность обескремнивания, ч	Состав раствора после опытов, г/дм^3		
	Al_2O_3	SiO_2	Кремниевый модуль, ед.
1	96,3/96,6	1,84/1,94	52,3/49,8
2	95,4/96,1	0,56/0,62	170,4/155,0
3	95,8/96,3	0,38/0,40	252,1/240,7
4	96,1/95,4	0,36/0,35	267,0/272,5
6	95,8/95,8	0,36/0,34	266,1/281,8

Из результатов опытов следует, что процесс низкотемпературного обескремнивания с обоими видами затравки нефелинового концентрата протекает достаточно интенсивно, и для достижения технологического равновесия по SiO_2 в указанных условиях достаточно 3 ч. Технология низкотемпературного обескремнивания в производственном масштабе может быть связана с риском гидролиза алюминатных растворов в условиях возможных колебаний материальных потоков и режимов. Для того, чтобы практически ответить на этот вопрос, в ряде опытов экспозицию увеличивали до 15 ч и

вели постоянный контроль за составом твердой фазы с помощью кристаллооптического анализа. Ни в одной из проб не обнаружили следов гидролиза, улучшалась лишь степень окристаллизованности осадков. Научное обоснование повышения устойчивости алюминатных растворов в присутствии SiO_2 дано в работе [8]. При этом достаточно иметь концентрацию SiO_2 в растворе на уровне 0,3-0,5 г/дм^3, чтобы его стойкость возросла в несколько раз.

Проведенные исследования позволяют сделать следующие основные выводы:

1. Применение активированного нефелинового концентрата в качестве затравки в полной мере соответствует теории и практике низкотемпературного обескремнивания.

2. Достаточно высокая интенсивность процесса при температуре 90-95 °С обеспечивает быстрое достижение технологического равновесия по SiO_2 на уровне 0,3-0,5 г/дм^3, что создает необходимые предпосылки для глубокого обескремнивания алюминатных растворов путем осаждения гидрогранатов кальция при введении ГКАК.

3. Несколько повышенная концентрация SiO_2 в обескремненном растворе, по сравнению с автоклавным процессом, позволяет наладить попутный выпуск гидрограната, используемого в качестве эффективной добавки в производстве вяжущих веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Абрамов В.Я.* Комплексная переработка нефелино-апатитового сырья / В.Я.Абрамов, А.И.Алексеев, Х.А.Бадальянц. М.: Металлургия, 1990. С.141-156.

2. Исследование процесса сгущения белитового шлама / В.В.Волков, Н.С.Шмаргуненко, Н.И.Еремин, Т.В.Шамбулина // Труды ВАМИ. Л., 1976. № 94. С.76-80.

3. *Краснова Н.И.* Генезис минеральных индивидов и агрегатов / Н.И.Краснова, Т.Г.Петров. СПб: Невский курьер, 1997. 228 с.

4. *Мейер К.* Физико-химическая кристаллизация. М.: Металлургия, 1972. 480 с.

5. *Ни Л.П.* Щелочные гидрохимические способы переработки высококремнистых бокситов. Алма-Ата: Наука, 1967. С.55-65.

6. *Нерославская Л.Л.* Защита аппаратуры глиноземных заводов от зарастания осадками. М.: Металлургия, 1978. 168 с.

7. *Певзнер И.З.* Обескремнивание алюминатных растворов / И.З.Певзнер, Н.А.Макаров. М.: Металлургия, 1974. 112 с.

8. *Сизяков В.М.* Повышение качества глинозема и попутной продукции при переработке нефелинов / В.М.Сизяков, В.И.Корнеев, В.В.Андреев. М.: Металлургия, 1986. 118 с.

9. *Трейвус Е.Б.* Кинетика роста и растворения кристаллов. Л.: Изд-во ЛГУ, 1979. 248 с.

10. *Тыртышный В.М.* Усовершенствование автоклавных установок для обескремнивания растворов и выщелачивания бокситов в глиноземном производстве / В.М.Тыртышный, Е.А.Исаков, А.Г.Жуков // Цветные металлы. 2000. № 1. С.23-25.

11. *Хамский Е.В.* Кристаллизация из растворов. Л.: Наука, 1967. 150 с.