

На правах рукописи

Киров Сергей Сергеевич

Исследование и совершенствование технологии  
глубокого обескремнивания алуминатных растворов  
глиноземного производства.

Специальность 05.16.02. – Металлургия черных, цветных и редких металлов

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Москва, 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС».

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

Николаев Иван Васильевич

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор

Лайнер Юрий Абрамович      Институт металлургии и металловедения им. А.А. Байкова  
РАН, заведующий лабораторией

Смирнов Дмитрий Игоревич      кандидат технических наук  
Автономная некоммерческая организация «Центр  
конверсионного сотрудничества в области утилизации  
оружия и военной техники «Аспект-Конверсия»,  
главный специалист-эксперт

Ведущая организация:      Федеральное государственное унитарное предприятие  
всероссийский научно-исследовательский институт  
минерального сырья им. Н.М. Федоровского (ВИМС)

Защита состоится 30 мая 2012 г. в 16<sup>00</sup> часов в аудитории К-212 на заседании диссертационного совета Д 212.132.05 при Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», по адресу:  
119049, г. Москва, Крымский вал, д. 3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС».

Отзывы на автореферат направлять по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 4, ученому секретарю диссертационного совета Д 212.132.05.

Автореферат разослан «\_\_\_» апреля 2012 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



Лобова Т.А.

## Общая характеристика работы

**Актуальность работы.** Возрастающее потребление алюминия вызывает необходимость вовлечения в сферу производства глинозема низкокачественного высококремнистого алюминиевого сырья. В тоже время, кремнезем является одним из основных вредных примесей при производстве глинозема щелочным способом, с которым связаны основные потери ценных компонентов – оксидов натрия и алюминия. Совершенствование процесса обескремнивания должно быть направлено как на снижение их потерь, так и на повышение качества получаемого глинозема.

В существующих производствах при обескремнивании байеровских алюминатных растворов путем кристаллизации щелочных гидроалюмосиликатов щелочь и глинозем безвозвратно теряются, переходя в красный шлам. В случае спекательной технологии потери ценных компонентов связаны с образованием как натриевых, так и кальциевых алюмосиликатов на переделе обескремнивания, в том числе за счет циркуляции  $\text{SiO}_2$  в технологическом обороте, что создает дополнительные материальные потоки в количестве до 15 % от основного. Применение комбинированных способов производства глинозема, также направленных на снижение потерь ценных компонентов, приводит к увеличению энергетических и капитальных затрат. Следовательно, для повышения конкурентоспособности технологии производства глинозема из высококремнистого сырья следует совершенствовать процесс обескремнивания в направлении вывода кремния из процесса в виде устойчивых соединений.

В настоящее время существует большой спрос на синтетические гидроалюмосиликаты щелочных металлов – цеолиты. Уровень их современного промышленного производства достигает нескольких сотен тысяч тонн в год и определяется, главным образом, потребностями нефтехимической промышленности, где синтетические цеолиты находят применение в качестве катализаторов или их носителей. Кроме того, цеолиты широко применяются при сушке, очистке и разделении веществ, а также в качестве ионообменников.

Научный и практический интерес представляет проблема комплексного использования сырья с выводом кремнезема в составе цеолитов, что позволит повысить рентабельность производства глинозема.

**Цель работы.** Совершенствование существующей технологии обескремнивания алюминатных растворов для переработки высококремнистого глиноземсодержащего сырья за счет устранения оборотных кремнийсодержащих материальных потоков и

получения дополнительных товарных продуктов (цеолита А и железистого гидрограната).

Для достижения поставленной цели решаются следующие задачи:

1. Изучение свойств алюминатных растворов и строения алюмосиликатных комплексов.
2. Изучение закономерностей кинетики и механизма кристаллизации щелочных гидроалюмосиликатов из алюминатных растворов.
3. Изучение влияния примесей и добавок на формирование твердых осадков в процессе обескремнивания.
4. Изучение условий образования железистого гидрограната из растворов обескремнивания первой стадии.
5. Выбор оптимальных технологических параметров очистки алюминатных растворов от кремнезема.
6. Совершенствование существующей схемы обескремнивания алюминатных растворов.

**Методы исследования.** Рентгенофлюоресцентная спектроскопия (спектрометр PW-2400, Philips Analytical B.V., Нидерланды); рентгенофазовый анализ (дифрактометр D/Max2000/PC, Rigaku, Япония); микрорентгеноспектральный анализ (сканирующий электронный микроскоп JSM-5610LV, JEOL, Япония) с энергодисперсионным аналитическим спектрометром JED-2300; дифференциальный термический анализ выполнен на установке STA 409 Luxx, Netzsch, Германия; фракционный анализ выполнен на лазерном анализаторе частиц Микросайзер–201С фирма «Научные приборы», Россия; форму частиц исследовали на оптическом микроскопе AXIO Imager.A1, Carl Zeiss, Германия.

#### **Научная новизна.**

1. В результате проведения комплекса физико-химических исследований в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  установлено существование алюмосиликатного комплекса состава  $\text{SiAl}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2^{6-}$ , который при насыщении раствора кремнеземом переходит в анион вида  $\text{SiAlO}_3(\text{OH})_4^{3-}$ , что объясняет механизм кристаллизации ГАЧН.

2. На основании исследований кинетики кристаллизации гидроалюмосиликата натрия построены математические модели изменения равновесной концентрации  $\text{SiO}_2$  от состава алюминатного раствора для 90 °С, позволяющая определить нижнюю границу метастабильного состояния кремнезема и изменения значения коэффициента диффузии алюмосиликатного комплекса в растворе (60–90 °С), позволяющая оценить скорость протекания процесса кристаллизации гидроалюмосиликата натрия.

3. Обнаружен эффект увеличения потерь  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в процессе обескремнивания

10. Воробьев И.Б., Киров С.С., Хайруллина Р.Т., Алеников Н.О., Пройдаков Н.В. Изучение физико-химических свойств натро-калиевых щелочных растворов // Сборник тезисов докладов II Международной научно-практической конференции «Металлургия цветных металлов. 16-18 февраля 2009. –М.: МИСиС. 2009. С. 160.

11. Киров С.С., Воробьев И.Б., Николаев И.В., Хайруллина Р.Т., Блашков А.А. Особенности синтеза гидроалюмосиликата натрия из алюминатных растворов // Сборник тезисов докладов II Международной научно-практической конференции «Металлургия цветных металлов. 16-18 февраля 2009. –М.: МИСиС. 2009. С. 168-169.

12. Воробьев И.Б., Николаев И.В., Киров С.С., Иванова А.М., Пентюхин С.И. Изучение физико-химических свойств низкомодульных натро-калиевых алюминатных растворов // Сборник тезисов докладов II Международной научно-практической конференции «Металлургия цветных металлов. 16-18 февраля 2009. –М.: МИСиС. 2009. С. 162.

13. Киров С.С., Воробьев И.Б. Кинетика низкотемпературного обескремнивания алюминатных растворов // Сборник научных трудов по материалам международной научно-практической конференции «Научные исследования и их практическое применение. Современное состояние и пути развития 2010» (с 4 по 15 октября 2010 г.). Том 4. Технические науки. –Одесса: Черноморье. 2010. С. 55-57.

14. Киров С.С., Воробьев И.Б. Особенности кристаллизации гидроалюмосиликатов из Na-K алюминатных растворов // Сборник научных трудов по материалам международной научно-практической конференции «Современные проблемы и пути их решения в науке, транспорте, производстве и образовании 2010» (с 20 по 27 декабря 2010 г.). –Одесса: Черноморье. 2010. С. 40-41.

15. Ноу-хау № 31-341-2011 ОИС от 28 ноября 2011. Двухстадийная схема обескремнивания алюминатных растворов глиноземного производства с получением цеолита и железистого гидрограната / Киров С.С., Захарова В.И., Николаев И.В., Хайруллина Р.Т. Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау отдела защиты интеллектуальной собственности НИТУ «МИСиС».

реализации.

**Основные материалы диссертации опубликованы в работах:**

1. Киров С.С., Коваленко Е.П., Николаев И.В. Синтез цеолитов из алюминатных растворов глиноземного производства // Цветные металлы. 1997. № 8. С. 36-38.
2. Киров С.С., Николаев И.В., Воробьев И.Б., Осипова Е.Н. Изучение свойств натро-калиевых алюминатных растворов // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 2000. № 5. С. 17-19.
3. Киров С.С., Зубцова Е.А., Воробьев И.Б. Исследование влияния минерального состава гвинейского боксита на основные технологические показатели процесса выщелачивания // Цветные металлы. 2006. № 1. С. 45-51.
4. Зубцова Е.А., Киров С.С., Воробьев И.Б., Николаев И.В., Середкин М.В. Исследование технологических свойств гвинейских бокситов // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 2006. № 1. С. 12-18.
5. Киров С.С., Николаев И.В., Захарова В.И., Воробьев И.Б., Богатырев Б.А., Магазина Л.О. Применимость гидрогранатовой технологии для комплексной переработки индийских кондалитов // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 2011. № 2. С. 21-26.
6. Kirov S.S., Nikolaev I.V., Zakharova V.I., Vorob'ev I.B., Bogatyrev B.A., Magazina L.O. Applicability of Hidrogarnet Technology for for Complex Processing of Indian Condalites // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. 2011. Vol. 52. pp. 150-156.
7. Николаев И.В., Киров С.С. Пути повышения комплексности переработки бокситового сырья // Труды международной научно-практической конференции «Металлургия легких металлов. Проблемы и перспективы» посвященной 100-летию со дня рождения профессора А.И. Лайнера и 75-летию организации кафедры металлургии легких металлов МИСиС 22-24 ноября 2004. –М.: Из-во «Учеба». МИСиС. 2006. С. 61-86
8. Киров С.С., Николаев И.В., Зубцова Е.А., Воробьев И.Б. Синтез цеолитов из алюминатных растворов // Сборник тезисов, докладов конференции “Стратегические приоритеты и инновации в цветной металлургии“. Красноярск. КИЦМ. 10-12 июля 2006 года, С. 17-19
9. Николаев И.В., Киров С.С., Захарова В.И., Воробьев И.Б., Хайруллина Р.Т. Гидрогранатовая технология переработки высококремнистого алюминиевого сырья // Сборник тезисов докладов II Международной научно-практической конференции «Металлургия цветных металлов. 16-18 февраля 2009. –М.: МИСиС. 2009. С. 158-159.

алюминатных растворов с осадком железистого гидрограната при избытке добавки феррита натрия, что объясняется образованием высокодисперсного и гидрофильного гидроксида железа типа лимонита ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ).

**Практическая значимость.**

Разработана эффективная двухстадийная технология глубокого обескремнивания алюминатных растворов путем введения силикатного раствора на первой стадии обескремнивания для получения низкотемпературной модификации гидроалюмосиликата натрия со структурой цеолита А (товарный продукт) и железистого гидрограната как продукта для утилизации путем введения в раствор активного оксида железа (феррита натрия) и оксида кальция – на второй стадии обескремнивания.

На Бокситогорском глиноземном заводе проведены опытно-промышленные испытания первой стадии обескремнивания с получением товарной партии гидроалюмосиликата натрия (ГАСН) типа цеолита А. При обескремнивании 1 м<sup>3</sup> алюминатного раствора получено 26 кг цеолита требуемого фазового и химического состава.

Предлагаемая схема двухстадийного обескремнивания алюминатных растворов позволяет исключить оборотные материальные потоки, связанные с доизвлечением ценных компонентов, обеспечить достаточную степень чистоты алюминатного раствора для получения глинозема высших марок, расширить номенклатуру выпускаемой продукции к реализации.

**На защиту выносятся.**

- результаты исследований физико-химических свойств кремнийсодержащих алюминатных растворов и структуры алюмосиликатных комплексов;
- результаты исследований по кинетике кристаллизации гидроалюмосиликата натрия;
- закономерности кристаллизации гидроалюмосиликата натрия с заданным фазовым и дисперсионным составом;
- результаты физико-химических исследований процесса получения железистого гидрограната из модельных и производственных растворов, полученных выщелачиванием высококремнистых кондалитов;
- усовершенствованная технологическая схема обескремнивания алюминатных растворов с получением цеолита и железистого гидрограната.

**Апробация работы.** Основные положения и результаты работы доложены и обсуждены на: международной научно-практической конференции «Металлургия легких

металлов. Проблемы и перспективы» МИСиС 22-24 ноября 2004 г.; конференции «Стратегические приоритеты и инновации в цветной металлургии» Красноярск, КИЦМ, 10-12 июля 2006 г.; II международной научно-практической конференции «Металлургия цветных металлов» 16-18 февраля 2009 г.; международной научно-практической конференции «Научные исследования и их практическое применение. Современное состояние и пути развития 2010» Одесса, 4-15 октября 2010 г.; международной научно-практической конференции «Современные проблемы и пути их решения в науке, транспорте, производстве и образовании 2010» Одесса, 20-27 декабря 2010 г.

**Публикации.** Основное содержание работы опубликовано в рекомендуемых ВАК изданиях – 6, в сборниках тезисов докладов научных конференций – 8, всего – 14 печатных работ, зарегистрировано 1 ноу-хау.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы и одного приложения. Диссертация изложена на 149 страницах, содержит 19 таблиц, 66 рисунков и список использованной литературы из 150 наименований.

### Основное содержание работы

**Во введении** приведена общая характеристика работы, обоснована ее актуальность, сформулирована цель, изложены основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** приведен аналитический обзор литературных данных и научных исследований по выявлению форм существования кремнезема в алюминатном растворе. Описаны способы производства глинозема: гидрометаллургические, спекательные и комбинированные технологические схемы переработки высококремнистого алюминиевого сырья. Показано, что кремнезем является неизбежной сопутствующей примесью при производстве глинозема, которая ведет не только к загрязнению товарного продукта, но и к вторичным потерям глинозема и щелочи.

Описан механизм загрязнения кремнеземом алюминатного раствора и, в том числе, кинетика взаимодействия кремнийсодержащих минералов с технологическими растворами. Особое внимание уделено теоретическим и экспериментальным работам по различным способам вывода кремнезема из алюминатных растворов при выщелачивании руды, спеков, отходов и промежуточных продуктов.

На основе рассмотрения изотермических разрезов диаграммы состояния

4. На основе экспериментальных данных по кинетике обескремнивания алюминатных растворов определены границы равновесной концентрации  $\text{SiO}_2$  для низкомолекулярных алюминатных растворов (концентрация  $\text{Al}_2\text{O}_3$  25–360 г/л и  $\text{Na}_2\text{O}$  100–450 г/л для температуры 90 °С) и предложена математическая модель, описывающая изменение равновесной концентрации  $\text{SiO}_2$  ( $\alpha_k=1,8\text{--}8,0$ ), позволяющая определить нижнюю границу метастабильности кремнезема.

5. Химическим, рентгенофазовым и термогравиметрическим анализами установлено, что оптимальными условиями для кристаллизации низкотемпературного гидроалюмосиликата с кристаллической решеткой цеолита А являются: концентрация  $\text{Al}_2\text{O}_3$  90 г/л,  $\alpha_k=2$ , температуре 90 °С. С ростом каустического модуля ( $\alpha_k$ ) и общей концентрированности раствора формируются двухфазные осадки: цеолит А и содалит, а при снижении температуры кристаллизации до 60 °С – цеолит А и гиббсит. Полученные данные свидетельствуют о том, что определяющими факторами в процессе обескремнивания являются температура и состав раствора.

6. Установлены закономерности кристаллизации ЖГГ из модельных и производственных растворов, полученных выщелачиванием высококремнистых кондалитов, с последующей кристаллизацией ЖГГ путем добавления феррита натрия и оксида кальция и определены условия получения ЖГГ с минимальным содержанием ценных компонентов (температура 235 °С, концентрация  $\text{Na}_2\text{O}$  200 г/л, и каустический модуль 14), что позволяет устранить дополнительные операции по переработке шламов обескремнивания, связанных с доизвлечением ценных компонентов.

7. На Бокситогорском глиноземном комбинате проведены полупромышленные испытания предложенной технологии получения низкотемпературного ГАСН типа цеолита А на первой стадии обескремнивания алюминатных растворов. При обескремнивании 1 м<sup>3</sup> алюминатного раствора получено 26 кг цеолита требуемого фазового и химического состава.

8. Разработана эффективная двухстадийная технология обескремнивания алюминатных растворов с выводом кремнезема в товарный продукт – цеолит на первой стадии и железистого гидрограната как конечного продукта для утилизации – на второй. Предлагаемая схема двухстадийного обескремнивания алюминатных растворов позволяет исключить оборотные материальные потоки, связанные с доизвлечением ценных компонентов, обеспечить достаточную степень чистоты алюминатного раствора для получения глинозема высших марок, расширить номенклатуру выпускаемой продукции к

По данным полупромышленных испытаний нами выполнены предварительные расчеты экономической эффективности получения ГАСН типа цеолита на первой стадии обескремнивания: на 1 т товарного глинозема получается 317 кг цеолита, что позволяет получить экономический эффект 25 тыс. руб. на 1 т  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Таким образом, предлагаемая схема двухстадийного обескремнивания низкомолекулярных алюминатных растворов обладает следующими преимуществами:

- максимально возможное удаление кремнезема как примеси из оборота в товарные продукты – цеолит А (1-ая стадия) и железистый гидрогранат (2-ая стадия),
- отсутствие оборотных материальных потоков, связанных с доизвлечением ценных компонентов,
- расширение номенклатуры выпускаемой продукции к реализации,
- обеспечение достаточной степени чистоты алюминатного раствора для получения глинозема высших марок,
- предлагаемые технологии по первой и второй стадии обескремнивания позволяют использовать стандартное заводское оборудование.

### Выводы

1. Установлено, что основной причиной потерь ценных компонентов при производстве глинозема из низкокачественного высококремнистого сырья спеканием или комбинированными способами является несовершенство технологии обескремнивания алюминатных растворов, связанное с оборотом кремнийсодержащих промпродуктов.

2. Получены новые данные о поведении диоксида кремния в щелочно-алюминатных растворах, его влиянии на физико-химические свойства растворов, структуру образующихся алюмосиликатных комплексов, что позволило сделать вывод о том, что структура ГАСН закладывается на стадии формирования алюмосиликатного полимера.

3. Построена математическая модель изменения коэффициента диффузии алюмосиликатного комплекса для концентраций  $\text{Na}_2\text{O}$  100–300 г/л и каустических модулей 1,6–2,4 при температурах 60–90 °С, определена константа процесса низкотемпературной кристаллизации ГАСН типа А –  $k_{25\text{ }^\circ\text{C}} = 1,3425 \cdot 10^{-6} \text{ л}/(\text{см}^2 \cdot \text{сек})$ , что позволяет прогнозировать скорость обескремнивания.

системы  $\text{Na}_2\text{O}(\text{K}_2\text{O})\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--H}_2\text{O}$  при температурах ниже 90 °С выявлено существование гидроалюмосиликатов натрия различных модификаций, которые могут быть получены как в условиях глиноземного производства, так и синтезом в химической промышленности. Описаны особенности строения низкотемпературных форм гидроалюмосиликата натрия (ГАСН), имеющих кристаллическую решетку цеолита. Рассмотрены области его применения в качестве сорбентов и основы катализаторов, используемых в крекинге нефти, а также как наполнителя при захоронении радиоактивных отходов.

Даны современные представления о зарождении твердой фазы в гомогенной среде, а также росте и разрушении зерна в процессе кристаллизации.

Рассмотрены современные проблемы производства глинозема, связанные с обескремниванием алюминатных растворов как основной операции их очистки от кремнезема. Обнаружено отсутствие сведений по свойствам кремнийсодержащих алюминатных растворов и условиям существования алюмосиликатных комплексов, как основы зарождения ГАСН. Проанализированы различные существующие варианты обескремнивания при производстве  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Показано, что во всех существующих вариантах процесс обескремнивания (спекательная технология производства глинозема) осуществляется за счет кристаллизации соединений, содержащих  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Na}_2\text{O}$ , что приводит к образованию оборотных кремнийсодержащих материальных потоков, связанных с их доизвлечением.

На основе проведенного литературного обзора сформулированы задачи, требующие решения для достижения поставленной в работе цели.

Во второй главе рассмотрены физико-химические свойства, условия устойчивости кремнийсодержащих алюминатных растворов, а также условия существования и изменения в строении алюмосиликатного комплекса в зависимости от кремневого модуля. Показано, что присутствие  $\text{SiO}_2$  в алюминатных растворах существенно влияет на их физико-химические свойства. Однако до настоящего времени изучению свойств таких растворов не уделялось практически никакого внимания.

Исследованы алюминатные растворы с концентрацией по  $\text{Na}_2\text{O}$  50–300 г/л, каустическим модулем ( $\alpha_K$ ) 2–8 и кремневым модулем ( $\mu_{\text{Si}}$ ) 30–90 при температурах 20–90 °С. Определены такие важные технологические параметры как плотность (рисунок 1), вязкость (рисунок 2), а также электропроводимость (рисунок 3), и установлена их зависимость от качественного и количественного состава кремнийсодержащего алюми-

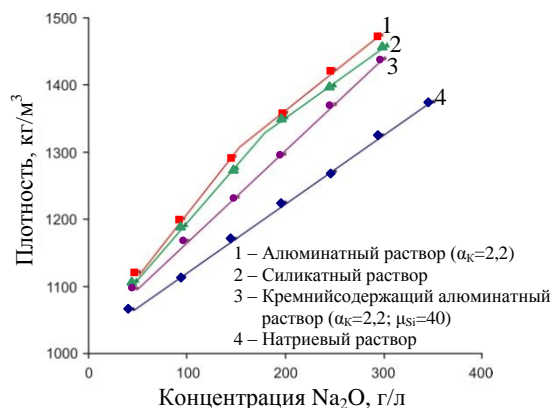


Рисунок 1 – Зависимость плотности исследуемых растворов от концентрации  $\text{Na}_2\text{O}$

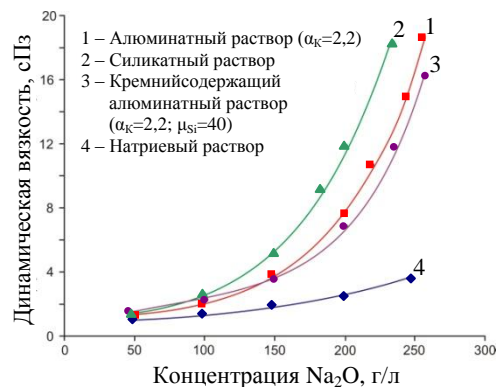


Рисунок 2 – Зависимость вязкости исследуемых растворов от концентрации  $\text{Na}_2\text{O}$

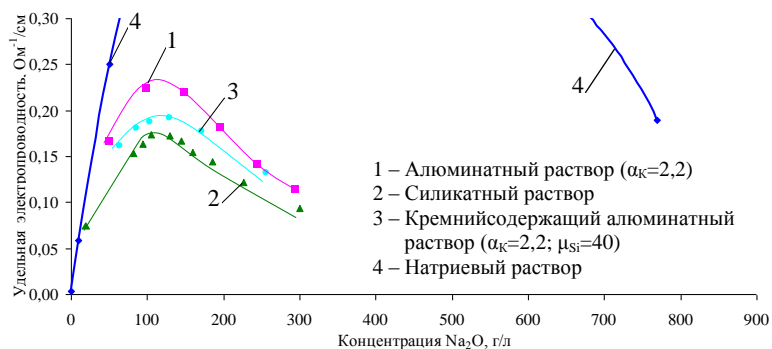


Рисунок 3 – Изменение удельной электропроводности исследуемых растворов в зависимости от концентрации  $\text{Na}_2\text{O}$

натного раствора и условий термостатирования. При этом анализ кривых электропроводности позволил определить подвижность алюмосиликатного комплекса, которая составила при  $40^\circ\text{C}$  –  $39,0 \text{ См}^2/\text{моль}$ , что дает возможность оценить размер алюмосиликатного комплекса  $\text{SiAl}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2^{6-}$ .

Анализ полученных данных, в том числе, изменения объемов растворов в зависимости от качественного и количественного составов растворов (рисунки 4 и 5), позволил сделать вывод о существовании в алюминатных растворах алюмосиликатных комплексов, структура которых зависит от количественного соотношения  $\text{Al}:\text{Si}$  в растворе; при этом, структура твердой фазы гидроалюмосиликата натрия складывается именно на этапе форми-

после промывки направляют на грануляцию в шнековые экструдеры. В качестве связующего при грануляции используют каолиновую глину или монтмориллонит при дозировке 8-10 % от массы цеолита. Полученные гранулы имеют размер от 0,5 до 3,0 мм. Сушку гранул производят прокаливанием при температуре  $550-600^\circ\text{C}$  в ленточной прокалочной печи непрерывного действия. Полученный цеолит А может являться самостоятельным товарным продуктом.

Алюминатный раствор после первой стадии обескремнивания поступает на вторую стадию очистки от  $\text{SiO}_2$ , которую осуществляют путем введения в раствор активного оксида железа и оксида кальция. Активный оксид железа в виде феррита натрия получают методом спекания соды и железной окалины (прокатного производства черной металлургии) при температуре  $700-750^\circ\text{C}$ . Рационально использовать установку термической каустификации свежей и оборотной соды, входящей в состав оборудования для всех вариантов переработки бокситов. Процесс обескремнивания проводят в автоклавах при температуре не ниже  $235^\circ\text{C}$ , концентрации щелочи – 200 г/л и каустическом модуле – 14. В процессе обескремнивания в результате химического взаимодействия на 90-95 % образуется ЖГГ –  $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . В результате вывода оксида кремния через железистый гидрогранат, не содержащий оксидов натрия и алюминия, достигается снижение потерь с отвальным продуктом (ЖГГ) –  $\text{Na}_2\text{O}$  до 0,7 % и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  до 5,0 %

Железистый гидрогранат является конечным продуктом для утилизации в отличие от алюминиевого гидрограната, который в существующих технологиях является обратным, что влечет за собой увеличение материальных потоков (в том числе по  $\text{SiO}_2$ ). Основные направления хозяйственного использования сухого гидрогранатового шлама – дорожное строительство, восстановление засоленных почв, производство строительных материалов, черная металлургия.

Полученный в результате глубокого обескремнивания (кремневый модуль достигает значения 1000 и более) раствор после операции фильтрации направляется далее на получение гидроксида алюминия.

На Бокситогорском глиноземном комбинате проведены полупромышленные испытания предложенной технологии получения низкотемпературного ГАСН типа цеолита А на первой стадии обескремнивания алюминатных растворов. При обескремнивании  $1 \text{ м}^3$  алюминатного раствора получено 26 кг цеолита требуемого фазового и химического состава.



более 120 г/л и каустическом модуле не более 4. Дозировка силикатного раствора ведется исходя из конечной концентрации кремнезема в реакционном объеме равной 9-10 г/дм<sup>3</sup> ( $\mu_{Si}=10$ ). Соотношение объемов алюминатного и силикатного раствора составляет  $V_{Al}:V_{Si}=45:1$  при концентрации  $SiO_2$  в силикатном растворе 250 г/дм<sup>3</sup>.

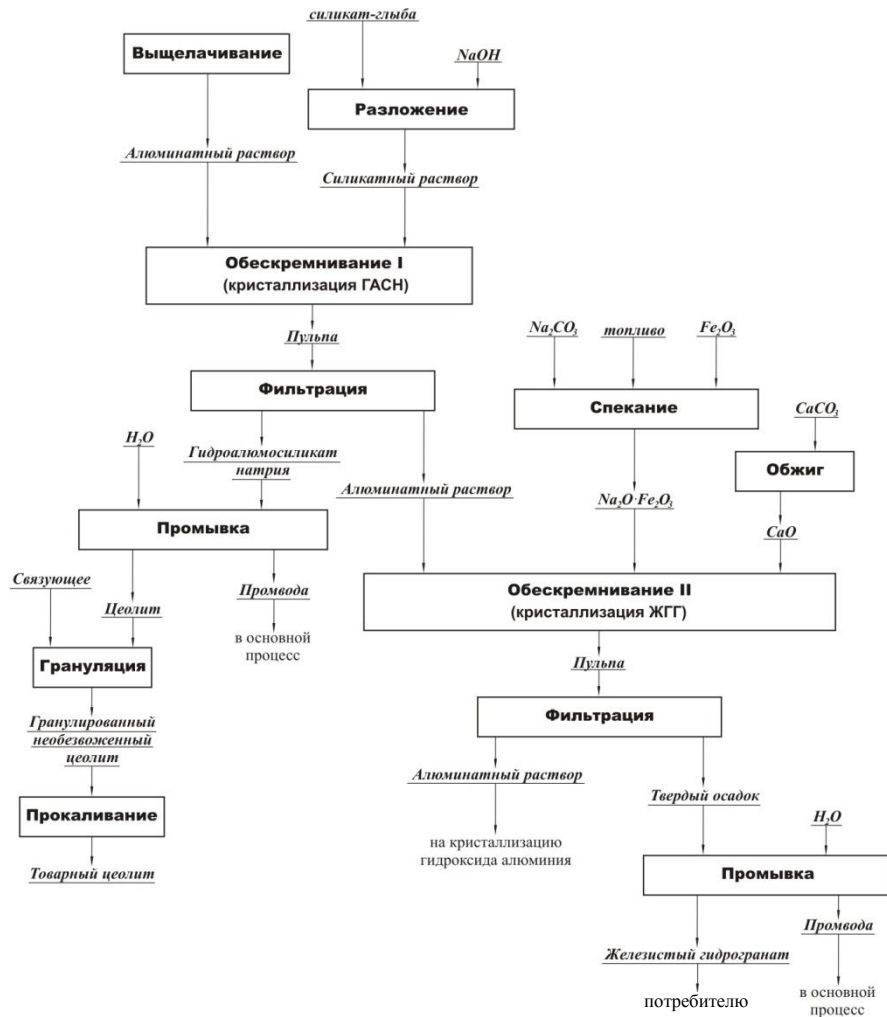


Рисунок 24 – Технологическая схема обескремнивания алюминатного раствора

Полученный осадок ГАСН отделяют от алюминатного раствора фильтрацией и

рования алюмосиликатного полимера.

Обработка результатов по равновесному состоянию  $SiO_2$  в алюминатном растворе позволила построить математическую модель (рисунок 6):

$$Y = 5,58 \cdot 10^{-4} - 3,74 \cdot 10^{-4} \cdot x_1 + 1,17 \cdot 10^{-2} \cdot x_2 - 1,05 \cdot 10^{-4} \cdot x_1 x_2 + 9,72 \cdot 10^{-5} \cdot x_1^2 + 1,73 \cdot 10^{-8} \cdot x_2^2 + 1,96 \cdot 10^{-9} \cdot x_1^2 x_2^2 - 3,74 \cdot 10^{-7} \cdot x_1^3 + 7,83 \cdot 10^{-13} \cdot x_2^3 - 1,26 \cdot 10^{-14} \cdot x_1^3 x_2^3 + 4,9 \cdot 10^{-10} \cdot x_1^4 - 6,49 \cdot 10^{-14} \cdot x_2^4 + 3,51 \cdot 10^{-24} \cdot x_1^4 x_2^4 + 9,05 \cdot 10^{-13} \cdot x_2^5 + 9,5 \cdot 10^{-26} \cdot x_1^5 x_2^5.$$

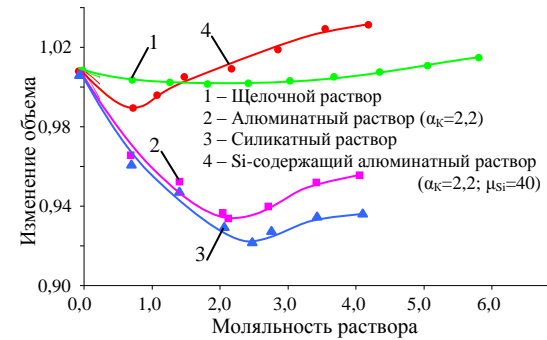


Рисунок 4 – Влияние на объем раствора растворенного вещества

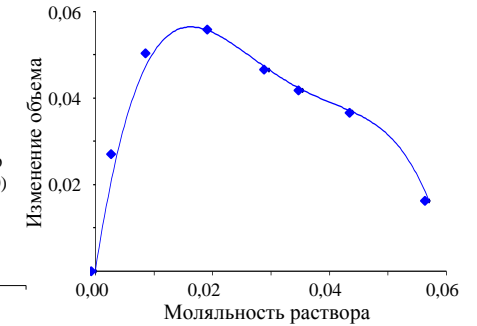


Рисунок 5 – Изменение объема раствора от количества введенного  $SiO_2$

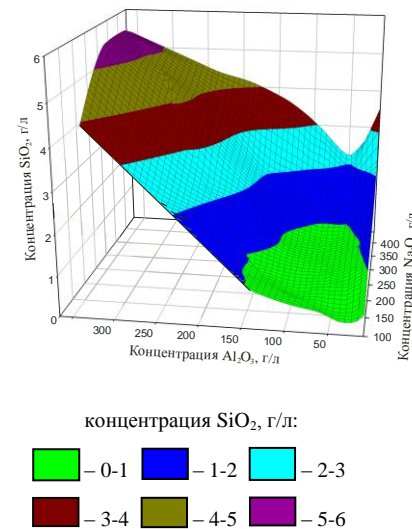


Рисунок 6 – Равновесная концентрация  $SiO_2$  в системе  $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  при 90 °C

Она описывает изменение равновесной концентрации кремнезема ( $Y$ , г/л) для низкомодульных алюминатных растворов ( $\alpha_k = 1,8 \div 8,0$ ) при изменении концентраций по  $Al_2O_3$  ( $x_1$ ) – 25÷360 г/л и  $Na_2O$  ( $x_2$ ) – 100÷450 г/л для температуры 90 °C, что позволяет определить нижнюю границу метастабильного существования кремнезема. Адекватность модели проверена по критерию Фишера для уровня 5 % значимости, который составил 0,012 при среднеквадратичном отклонении  $4,82 \cdot 10^{-2}$ .

В третьей главе приведены результаты исследований кинетики кристаллизации низкотемпературной модификации гидроалюмосиликата натрия из производственных алюминатных растворов глиноземного предприятия, а также данные по влиянию качественного и количественного составов раствора и температуры на процесс синтеза ГАСН (рисунки 7–9). Процесс кристаллизации проводили в реакторе, оснащённом перемешивающим устройством с регулируемым числом оборотов. Для поддержания температуры синтеза использовали жидкостной термостат фирмы Huber с контроллером температуры CC2-K6. По окончании процесса кристаллизации осадки отделяли фильтрацией, промывали, сушили при температуре 100 °С и определяли их химический и фазовый составы.

На основании полученных данных (рисунок 7) рассчитана энергия активации процесса кристаллизации ГАСН. Для заданных условий она равна  $\approx 27$  кДж/моль, что может свидетельствовать о диффузионном характере процесса.

Дана оценка длительности индукционного периода (рисунок 9, 10) процесса кристаллизации гидроалюмосиликата натрия, которая выявила рост индукционного периода и рассчитаны константы скорости кристаллизации (таблица 1) и значения

константы равновесия процесса кристаллизации гидроалюмосиликата натрия (таблица 2),

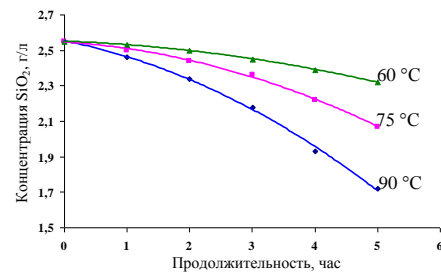


Рисунок 7 – Влияние температуры на скорость обескремнивания ( $\text{Al}_2\text{O}_3 = 90$  г/л;  $\alpha_k = 2,0$ )

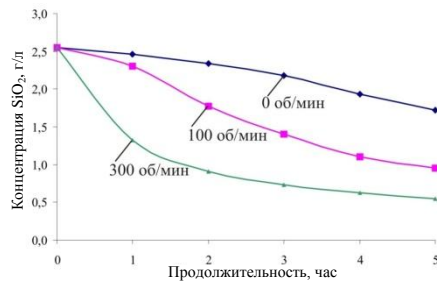


Рисунок 8 – Влияние перемешивания на скорость обескремнивания ( $\text{Al}_2\text{O}_3 = 90$  г/л;  $\alpha_k = 2,0$ ;  $T = 90$  °С)

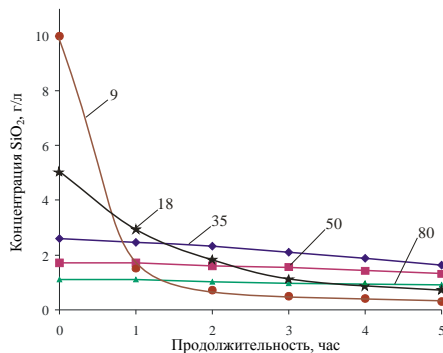


Рисунок 9 – Влияние кремневого модуля на скорость обескремнивания ( $\text{Al}_2\text{O}_3 = 90$  г/л;  $\alpha_k = 2,0$ ;  $T = 90$  °С)

Установлены закономерности влияния каустического модуля в широком интервале значений (5–30) на состав получаемых гидрогранатов из растворов с концентрацией щелочи 200 г/л при температуре кристаллизации 235 °С. В интервале каустического модуля 5,7–14,6 наблюдается совместная кристаллизация алюминиевого и железистого гидрогранатов, с ростом каустического модуля фаза ЖГГ становится преобладающей (таблица 9). Из раствора с  $\alpha_k = 26,6$  получен осадок, содержащий монофазу железистого гидрограната, размер частиц которого представлен на рисунок 23).

Таблица 9 – Состав гидрогранатов, полученных из алюминатных растворах при разными каустическими модулями

$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\alpha_k$	Состав гидрогранатов
200	57,9	5,7	$3,00\text{CaO} \cdot (0,75\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0,25\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot 1,20\text{SiO}_2$
200	22,6	14,6	$2,94\text{CaO} \cdot (0,90\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0,10\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot 1,80\text{SiO}_2$
200	12,4	26,6	$3,00\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1,90\text{SiO}_2$

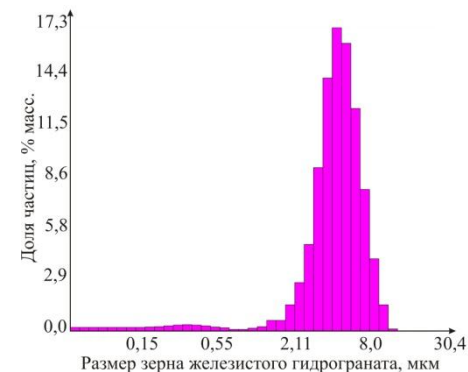


Рисунок 23 – Распределение частиц ЖГГ по размеру, полученных при концентрации  $\text{Na}_2\text{O} = 200$  г/л и температуре 250 °С

На основании проведенных исследований определены условия глубокого обескремнивания алюминатных растворов: концентрация  $\text{Na}_2\text{O}$  200 г/л, каустический модуль 26 и температура 235 °С, при которых достигается заданная степень чистоты растворов по содержанию  $\text{SiO}_2$ . Очистка алюминатного раствора за счет выведения  $\text{SiO}_2$  в составе ЖГГ позволяет устранить дополнительные операции по переработке шламов обескремнивания, связанных с доизвлечением ценных компонентов.

В пятой главе описана предлагаемая технологическая схема (рисунок 24) глубокой очистки алюминатных растворов от кремнезема, предусматривающая на первой стадии обескремнивания получение цеолита за счет введения силикатного раствора (получают растворением чистого кварца (силикат-глыба) в щелочном растворе). Как установлено в главе 3, в системе  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  в достаточно широком интервале концентраций компонентов имеется значительная область кристаллизации цеолита А (ГАСН), который выделяется в виде самостоятельной фазы при концентрации  $\text{Na}_2\text{O}$  не

ние НКГС, что может привести к дополнительным потерям оксида натрия.

Кристаллизацию ЖГТ проводили как из модельных растворов (образец «а»), так и из технологических растворов, полученных после выщелачивания кондалитов (образец «б»). Химическим анализом полученных образцов осадков показано, что их основой являются оксиды: CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> (таблица 8), соотношение которых соответствует их соотношению в ЖГТ. Полученный железистый гидрогранат представлен однородными по форме сферообразными гранулами с размером 4–5 мкм (рисунок 22).

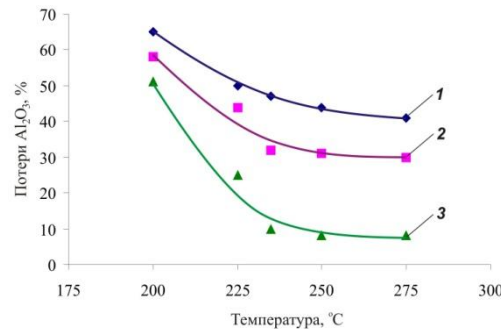


Рисунок 21 – График зависимости снижения потерь глинозема от температуры при различных концентрациях Na<sub>2</sub>O<sub>исх</sub>

Таблица 8 – Химический состав гранул в образцах «а» и «б» (точечный анализ)

Наименование образца	Содержание основных оксидов остатка, масс. %				
	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
Спектр 1, образец «а»	1,80	2,45	38,61	40,10	16,16
Спектр 2, образец «а»	5,82	7,77	33,06	28,20	24,86
Спектр 3, образец «а»	3,68	5,03	33,05	31,00	26,25
Спектр 4, образец «а»	1,48	3,01	39,91	38,06	15,09
Спектр 1, образец «б»	2,89	4,53	4,48	87,90	5,67
Спектр 2, образец «б»	3,77	6,33	30,54	31,20	28,00

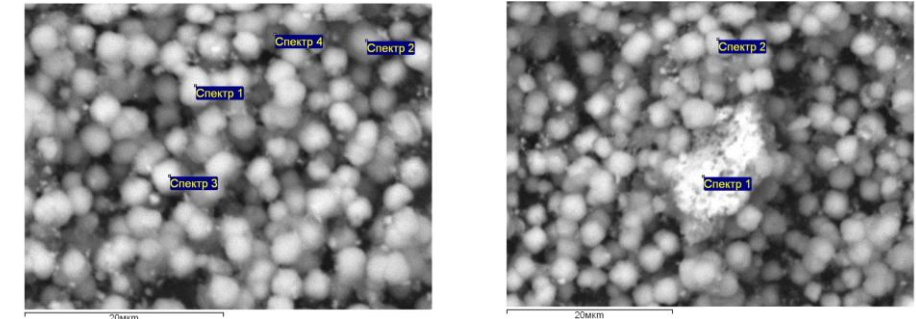


Рисунок 22 – Количественный химический состав твердой фазы (СЭМ)

а также величины энтальпии и энтропии:

$$\Delta S = -26,4 \cdot R + 2,3 \cdot R \cdot \lg\left(\frac{k_{25^{\circ}C}}{298}\right) + \frac{E_a}{298} = -289,5 \frac{Дж}{моль \cdot K}$$
$$\Delta H = E_a - R \cdot T = 24,29 \frac{кДж}{моль}$$

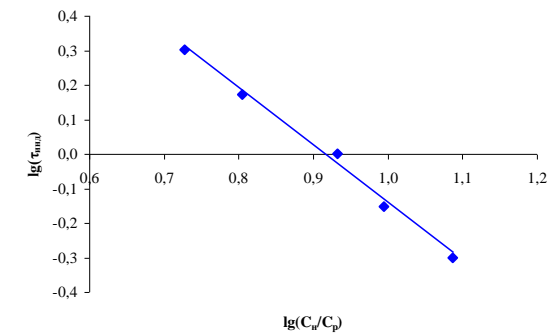


Рисунок 10 – График зависимости lg(τ<sub>инд</sub>) от lg(C<sub>н</sub>/C<sub>р</sub>)

Таблица 1 – Константы скорости кристаллизации ГАСН

Температура, °С	$k \cdot 10^{-6}, \frac{1}{сек \cdot см^2}$
25	1,3425
60	4,0748
75	6,6829
90	9,0392

Таблица 2 – Рассчитанные значения констант равновесия процесса кристаллизации ГАСН

Температура, °С	K <sub>с</sub>
25	2,16·10 <sup>-19</sup>
60	5,87·10 <sup>-19</sup>
75	9,22·10 <sup>-19</sup>
90	1,19·10 <sup>-18</sup>

Полученные значения констант равновесия свидетельствуют о достаточно глубоком протекании процесса низкотемпературного обескремнивания кремнийсодержащих алюминатных растворов.

По экспериментальным данным (рисунки 11 и 12) построена математическая модель для коэффициента диффузии (D × 10<sup>-9</sup>, м<sup>2</sup>/сек):

$$D = 0,00774 + 0,0044 \cdot x_1 - 0,2802 \cdot x_2 - 0,0015 \cdot x_3 + 6,2 \cdot 10^{-6} \cdot x_1^2 + 0,06 \cdot x_2^2 + 2,5 \cdot 10^{-4} \cdot x_3^2 + 2,5 \cdot 10^{-4} \cdot x_1 \cdot x_2 - 1,29 \cdot 10^{-4} \cdot x_1 \cdot x_3 + 4,59 \cdot 10^{-4} \cdot x_2 \cdot x_3.$$

Оценка адекватности математической модели при ротатбельном планировании второго порядка проверена по критерию Фишера, который составил F=0,832, при табличном значении критерия для 5 % уровня значимости равно 5,05, что свидетельствует об адекватности предложенной модели в интервале изменения концентрации Na<sub>2</sub>O (x<sub>1</sub>): 100–300 г/л; каустического модуля (x<sub>2</sub>): 1,6–2,4 и температурах (x<sub>3</sub>): 60–90 °С. Полученная модель позволяет прогнозировать скорость кристаллизации ГАСН в указанных интервалах условий осуществления процесса обескремнивания.

Химическим, рентгенофазовым и термогравиметрическим анализами установ-

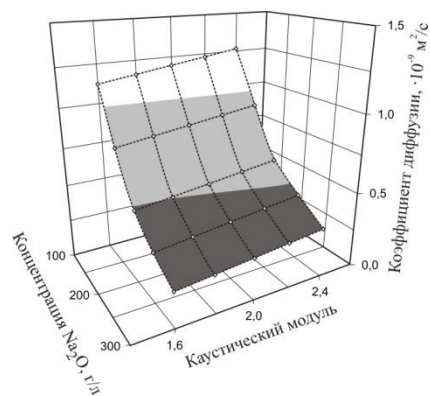
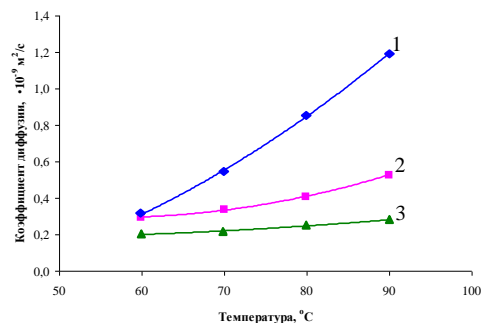


Рисунок 11 – Влияние состава алюминатного раствора на коэффициент диффузии кремнийсодержащего алюминатного иона (при 90 °С)



1 – 100 г/л Na<sub>2</sub>O; 2 – 200 г/л Na<sub>2</sub>O;  
3 – 300 г/л Na<sub>2</sub>O;

Рисунок 12 – Влияние температуры алюминатного раствора ( $\alpha_k=2$ ) на коэффициент диффузии кремнийсодержащего алюминатного иона

лено, что оптимальными условиями для кристаллизации низкотемпературного гидроалюмосиликата с кристаллической решеткой цеолита А являются: концентрация  $Al_2O_3$  90 г/л,  $\alpha_k=2$ , температуре 90 °С (таблица 3). С ростом каустического модуля ( $\alpha_k$ ) (опыт 3) и общей концентрированности раствора (опыт 5) формируются двух фазные осадки: цеолит А и содалит, а при снижении температуры кристаллизации до 60 °С – цеолит А и гиббсит. Полученные данные дают основание считать, что определяющими факторами в процессе кристаллизации ГАСН являются температура и состав раствора. Кристаллы возникают и растут в результате перегруппировки алюмокремнекислородных тетраэдров, происходящей в гидротермальных условиях с участием гидратированных ка-

Таблица 3 – Состав твердых осадков процесса обескремнивания, полученных при различных условиях кристаллизации

Номер опыта	Условия кристаллизации				Соотношение компонентов в расчете на 1 моль $Al_2O_3$			Фазовый состав осадков
	Концентрация $Al_2O_3$ , г/л	$\alpha_k$	$\mu_{Si}$	Температура, °С	$Na_2O$	$SiO_2$	$H_2O$	
1	90	2	9	90	1,09	2,05	1,91	цеолит А
2	90	2	30	90	0,98	1,99	2,04	цеолит А
3	90	6	30	90	1,20	1,59	1,73	цеолит А + содалит
4	90	2	30	60	0,87	1,41	2,15	цеолит А + гиббсит
5	130	2	30	90	1,14	1,70	1,62	цеолит А + содалит

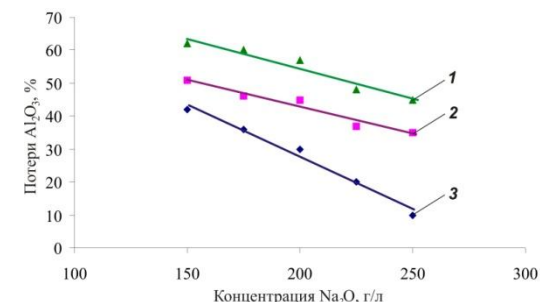
данных показал, что в условиях снижения каустического модуля алюминатного раствора происходит совместная кристаллизация железистого и алюминиевого гидрогранатов. При кристаллизации железистого гидрограната из алюминатного раствора с концентрацией  $Na_2O$  – 250 г/л и  $\alpha_k$  – 30 остаточное содержание  $Al_2O_3$  в твердой фазе составляет всего 0,25 %, а  $Na_2O$  – 0,69 %.

С целью выявления влияния количества вводимого железа на потери  $Al_2O_3$  проведены три серии экспериментов для температуры 250 °С и растворов с концентрацией  $Na_2O$  – 150, 200 и 250 г/л с различными дозировками «активного железа» и гематита. Установлено (рисунок 20), что наибольшие потери  $Al_2O_3$  получены для растворов с концентрацией щелочи 150 г/л при стехиометрическом соотношении  $CaO:Fe_2O_3:SiO_2=3:1:2$ , с резким снижением потерь при росте концентрации до 250 г/л. Избыток гидроксида железа, образующегося в результате гидролиза феррита натрия и обладающего высокой дисперсностью и гидрофильностью, оказал отрицательное действие на процесс кристаллизации железистого гидрограната.

На рисунке 21 показана зависимость снижения потерь  $Al_2O_3$  для растворов с содержанием 150, 200 и 250 г/л по  $Na_2O$  и каустическим модулем 12. В интервале температур 235–250 °С достигаются минимальные потери  $Al_2O_3$  – около 10 %. Дальнейшее увеличение температуры не оказывает влияния на снижение потерь. С повышением концентрации щелочи потери оксида алюминия уменьшаются при всех температурах. Минимальные потери получены при концентрации щелочи 250 г/л (кривая 3). При дальнейшем повышении концентрации щелочи, кроме ЖГГ происходит образова-

Таблица 7 – Химический состав осадков, полученных из алюминатных растворов при 250 °С

$\alpha_k$	Химический состав осадка, %				
	$CaO$	$Fe_2O_3$	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$Na_2O$
12	37,70	37,50	3,66	21,40	0,00
30	37,20	36,20	0,25	24,62	0,69



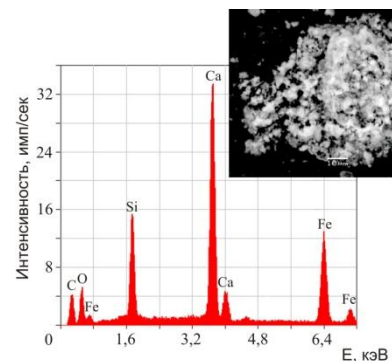
1 – 50 %-ный избыток  $Na_2O \cdot Fe_2O_3$  от стехиометрии,  
2 – добавка гематита,  
3 – добавка феррита натрия по стехиометрии.

Рисунок 20 – График зависимости снижения потерь глинозема от концентрации  $Na_2O$  при различных дозировках  $Na_2O \cdot Fe_2O_3$

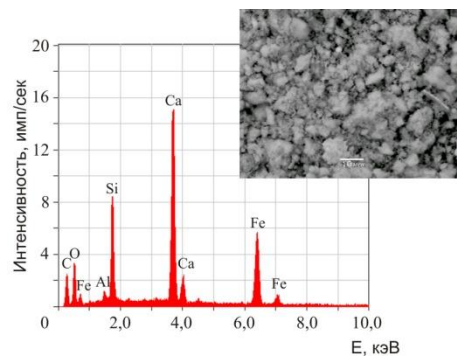


Таблица 5 – Состав твердой фазы, полученной в щелочных растворах при синтезе железистого гидрограната при различных температурах

Температура 200 °С										
Концентрация щелочи, г/л	Фазовый состав				Состав твердой фазы, %				Состав железистого гидрограната	
	ЖГГ	НКГС	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ГСК	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O		
100	+	+	+	+	45,18	15,67	29,93	8,79	не выявлен	
150	+	+	–	+	35,28	39,74	24,42	4,89	2,5CaO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·1,64SiO <sub>2</sub> ·mH <sub>2</sub> O	
200	+	+	–	–	37,31	33,80	24,68	4,00	3,1CaO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·1,85SiO <sub>2</sub> ·mH <sub>2</sub> O	
Температура 230 °С										
Концентрация щелочи, г/л	Фазовый состав				Состав твердой фазы, %				Состав железистого гидрограната	
	ЖГГ	НКГС	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ГСК	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O		
100	+	+	+	+	47,61	13,12	28,61	9,89	не выявлен	
150	+	+	–	+	40,06	36,18	24,10	0,43	3,10CaO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·1,80SiO <sub>2</sub> ·mH <sub>2</sub> O	
200	+	–	–	–	39,22	35,83	25,73	–	3,08CaO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·1,88SiO <sub>2</sub> ·mH <sub>2</sub> O	
Температура 250 °С										
Концентрация щелочи, г/л	Фазовый состав				Состав твердой фазы, %				Состав железистого гидрограната	
	ЖГГ	НКГС	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ГСК	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O		
100	+	+	–	–	47,82	19,09	26,37	5,93	не выявлен	
150	+	+	–	–	38,87	37,00	24,84	–	3CaO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·1,78SiO <sub>2</sub> ·mH <sub>2</sub> O	
200	+	–	–	–	37,80	35,66	26,40	–	3CaO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·1,97SiO <sub>2</sub> ·mH <sub>2</sub> O	
Примечание: Знаками «+» и «–» обозначено наличие и отсутствие фаз, соответственно. В формулах гидрогранатов m = 6 – 2 · n, где n – коэффициент при SiO <sub>2</sub> . Принятые сокращения: ЖГГ – железистый гидрогранат, НКГС – натрокальцевый гидросиликат. ГСК – гидросиликат кальция										



а) T = 250 °С, C(Na<sub>2</sub>O) = 150 г/л



б) T = 250 °С, C(Na<sub>2</sub>O) = 200 г/л, α<sub>К</sub> = 12

Рисунок 19 – Химический состав твердой фазы (СЭМ)

Таблица 6 – Фазовый состав продуктов, полученных из алюминатных растворов при 250 °С

α <sub>К</sub>	Фазовый состав				Состав гидрогранатов
	ЖГГ	АГГ	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	НКГС	
12	+	+	–	–	2,8CaO·(0,15Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +0,85Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )·1,5SiO <sub>2</sub> ·mH <sub>2</sub> O
30	+	–	–	–	3,0CaO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·1,85SiO <sub>2</sub> ·mH <sub>2</sub> O
Примечание: обозначения такие же, как в таблице 5.					

тионов, которые, по-видимому, и являются теми ядрами, вокруг которых в растворе формируются зародыши кристаллов. Вид кристаллов, полученных в начальный период кристаллизации (перемешивание 50 об./мин) представлен на рисунке 13.

Важной характеристикой для получаемых кристаллов ГАСН является их размер. Исследовано влияние температуры, каустического и кремневого модулей, наличие оксида калия и его количества (содержащего в нефелиновом сырье) на размер частиц получаемого ГАСН. Установлено, что при прочих равных условиях рост каустического модуля (рисунок 14) приводит к увеличению доли частиц с размером 40–80 мкм и снижению полидисперсности. При частичной замене в растворе натриевой щелочи на калиевую наблюдается увеличение размера частиц получаемого ГАСН (рисунок 15) в среднем в 4 раза со значительным расширением фракцион-

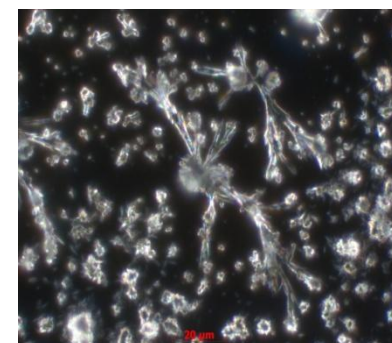


Рисунок 13 – Микрофотография частиц гидроалюмосиликата натрия (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=145 г/л, α<sub>К</sub>=2, μ<sub>Si</sub>=9)

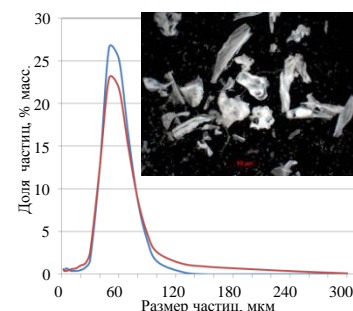


Рисунок 14 – Влияние каустического модуля алюминатного раствора на размер зерна получаемого ГАСН (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=90 г/л, μ<sub>Si</sub>=25, T=90 °С)

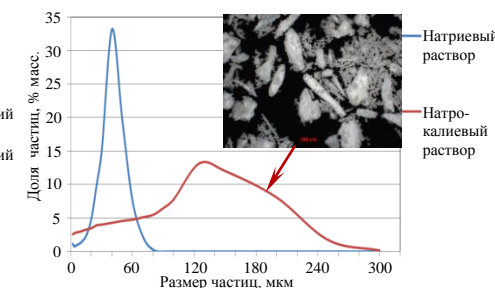


Рисунок 15 – Влияние калиевой щелочи на размер получаемых кристаллов ГАСН (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=90 г/л, α<sub>К</sub>=4, T=75 °С, мольное отношение Na<sub>2</sub>O:K<sub>2</sub>O=5:1)

ного состава (от 10 до 240 мкм). Однако, как показано ранее (таблица 3), варьировать щелочность среды в широком интервале не представляется возможным, так как с ростом концентрации Na<sub>2</sub>O наблюдается фазовый переход ГАСН типа цеолита А в ГАСН с

кристаллической решеткой содалита. В более широком интервале, без изменения фазового состава получаемых осадков, представляется возможным изменять концентрацию  $\text{SiO}_2$ .

Установлено, что фракционный состав ГАСН, полученного при 75 °С для различных составов растворов (чистые натриевые и натро-калиевые растворы с различными значениями кремневого и каустического модулей) зависит от концентрации кремнезема в исходных растворах (рисунки 16 и 17). Так, снижение кремневого модуля в натриевом алюминатном растворе приводит к снижению доли частиц размером 45 мкм на 6 % при значительном росте доли частиц размером меньше 30 мкм (рисунок 16). Аналогичного размера частиц для калийсодержащих растворов можно достичь понизив кремневый модуль на 10 единиц (рисунок 17). С ростом температуры процесса кристал-

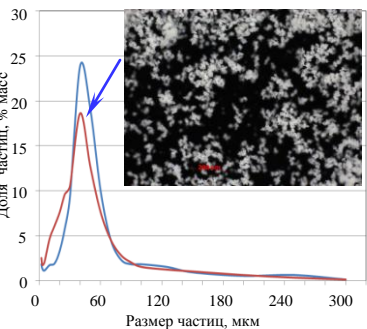


Рисунок 16 – Влияние кремневого модуля натриевого алюминатного раствора на размер частиц ГАСН ( $\text{Al}_2\text{O}_3=90$  г/л,  $\alpha_K=2$ ,  $T=75$  °С)

лизации ГАСН наблюдается укрупнение получаемых частиц (рисунок 18).

Для изучения молекулярно-ситовых характеристик синтезированных при 90 °С ГАСН после сушки был испытан на «поглощательную способность» ионов  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{K}^+$  ( $Q_{\text{исх}}(\text{Fe}^{3+}) = 9,0 \cdot 10^{-2}$  г,  $Q_{\text{исх}}(\text{Cu}^{2+}) = 40,0 \cdot 10^{-2}$  г и  $Q_{\text{исх}}(\text{K}^+) = 24,5 \cdot 10^{-2}$  г). Результаты опытов

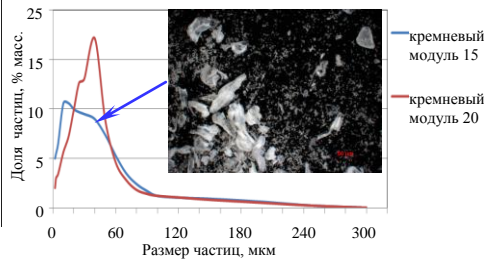


Рисунок 17 – Влияние кремневого модуля натро-калиевого алюминатного раствора на размер кристалла ГАСН ( $\text{Al}_2\text{O}_3=90$  г/л,  $\alpha_K=4$ ,  $T=75$  °С, мольное отношение  $\text{Na}_2\text{O}:\text{K}_2\text{O}=15:1$ )

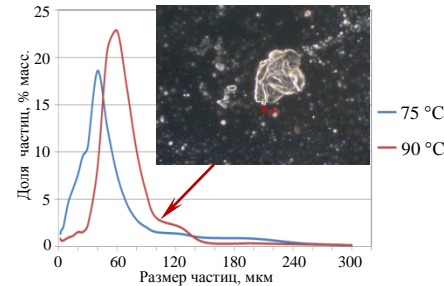


Рисунок 18 – Влияние температуры процесса кристаллизации на размер ГАСН ( $\text{Al}_2\text{O}_3=90$  г/л,  $\alpha_K=2$ ,  $\mu_{\text{Si}}=30$ )

и рассчитанная рабочая обменная емкость цеолита (РОЕ) представлены в таблице 4, откуда видно, что чем крупнее гидратированный ион (например,  $\text{Fe}^{3+}$ ), тем хуже он проникает внутрь цеолита, и обратное – малоразмерный  $\text{K}^+$  слабо удерживается в губчатой структуре ГАСН.

Таблица 4 – Кинетические зависимости процесса поглощения катионов  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{K}^+$  цеолитом А ( $T:\text{Ж}=1:20$ ,  $\tau_{\text{прокалка}}^{\text{ГАСН}} = 1$  час)

Продолжительность, мин	10	20	30	60	90
$Q_{\text{ост}}(\text{Fe}^{3+})$ при температуре, °С ( $\times 10^{-2}$ , г):					
70 .....	7,7	7,7	7,4	7,1	4,4
90 .....	8,8	8,4	6,1	5,0	1,1*
* $POE=4,2$ мг-экв/г					
$Q_{\text{ост}}(\text{Cu}^{2+})$ при температуре, °С ( $\times 10^{-2}$ , г):					
70 .....	38,0	35,0	27,0	20,0	0,9
90 .....	38,0	30,0	25,0	18,0	0,9*
* $POE=12,3$ мг-экв/г					
$Q_{\text{ост}}(\text{K}^+)$ при температуре, °С ( $\times 10^{-2}$ , г):					
80 .....	24,3	24,1	23,9	20,4	18,6*
* $POE=1,5$ мг-экв/г					

В четвертой главе диссертации приведены результаты исследований по окончательной очистке алюминатных растворов от кремнезема путем добавления феррита натрия и оксида кальция с последующей кристаллизацией железистого гидрограната (ЖГГ) как наименее растворимого по сравнению с алюминиевым гидрогранатом. Известно, что образование ЖГГ происходит при использовании активного железа в виде феррита натрия (получают спеканием железной окалины с содой). Объектом исследования являлись алюминатные растворы, содержащие остаточный кремнезем после выделения низкотемпературного гидроалюмосиликата натрия.

Рентгеноструктурным анализом установлено присутствие ЖГГ как преобладающей фазы при кристаллизации из щелочного раствора с концентрацией по  $\text{Na}_2\text{O}$  200 г/л при температурах 250 и 230 °С (таблица 5) и определены сопутствующие железистому гидрогранату фазы. Оценка химического состава твердой фазы проводилась методом микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) образцов на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) (рисунок 19).

Результаты исследований по высокотемпературной кристаллизации железистого и алюминиевого гидрогранатов из алюминатных растворов представлены в таблицах 6 и 7. Обескремниванию подвергались алюминатные растворы с концентрацией по  $\text{Na}_2\text{O}$  – 200 г/л с каустическими модулями 12 и 30 при температуре 250 °С. Анализ полученных