

УДК 661.862.22.046.8

*А.Д. РЫСБЕКОВА, В.А. КОВЗАЛЕНКО,  
Б.Х. ЕДИЛОВА, К.О. БЕЙСЕМБЕКОВА, Э.Н. СУЛЕЙМЕНОВ*

## ИССЛЕДОВАНИЕ АВТОКЛАВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ИЗ КРАСНОГО ШЛАМА ПРИ РАЗЛИЧНОЙ ДОЗИРОВКЕ ИЗВЕСТКОВОГО МОЛОКА

В статье приводятся данные по извлечению оксида алюминия из красных шламов Павлодарского алюминиевого завода автоклавированием при различной дозировке известкового молока и продолжительности процесса.

Мировое производство глинозема основано на применении высококачественных бокситов с малым содержанием кремния. Основное количество этих бокситов (95 % мировых запасов) перерабатываются способом Байера. Однако, все большее промышленное применение находит и некондиционные с точки зрения существующих технологий алюминиевое сырье.

Это диктуется тем, что запасы качественных бокситов ограничены и распределены по регионам мира очень неравномерно. Поэтому, интенсивно ведутся научно-исследовательские работы, которые имеют целью расширение сырьевой базы глиноземного производства. Прослеживается тенденция более широкого использования низкокачественных бокситов и более распространенного в природе другого алюминиевого сырья (высокремнистых бокситов, нефелинов, каолинов, глин, алунитов, а также промежуточных продуктов глиноземного производства).

Получение глинозема из сложного, в частности, высококремнистого или некондиционного минерального сырья (низкокачественных бокситов, нефелинов и т.д.) в настоящее время приобретает особую актуальность для металлургической промышленности Республики Казахстан. В научно-технической литературе существуют многочисленные работы, которые посвящены пере-

работке различных видов глиноземного сырья и полупродуктов их переработки [1,2,3,4,5,].

Анализ существующей литературы показывает, что сложный минеральный состав сырья и полупродуктов глиноземного производства, недостаточность ряда теоретических воззрений на процессы, которые характерны для производства глинозема, большие масштабы производства и громоздкость аппаратного оформления технологий получения глинозема, приводят к необходимости проведения исследований различных аспектов технологии для ее усовершенствования.

Переработка различных типов бокситов по существующим промышленным технологиям приводит к получению полупродуктов различного химического и минерального состава, что оказывает решающее влияние на выбор технологии их переработки.

Уже из приведенного примера очевидна актуальность и необходимость исследований в этом научно-техническом направлении. Поэтому нами исследуются особенности извлечения глинозема из полупродуктов производства глинозема.

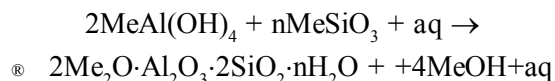
В данной статье представлены результаты исследования процесса автоклавного выщелачивания красных шламов Павлодарского алюминиевого завода. Исследования проводили по общепринятой методике на лабораторном автоклав-

Таблица 1. Примеры химического состава полупродукта различных глиноземных технологий (красного шлама)

Наименование продукта	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>общ.</sub>	Fe <sup>++</sup>
Отвальный шлак ПАЗ,а	7,12	16,82	35,46	17,14	2,59
Красный шлак	12,03	3,70	8,40	44,0	-
Красный шлак	41,50	12,30	-	15,6	-
Красный шлак	24,40	17,70	1,10	23,20	-
Красный шлак	25,00	20,70	1,46	20,10	-

ном стенде лаборатории физико-химии глинозема АО «ЦНЗМО». Автоклавы емкостью 200 мл выполнены из нержавеющей стали, снабжены закручивающейся крышкой и допускают повышение температуры до 300°C. Шихта параллельных и системных экспериментов помещалась в несколько автоклавов, которые устанавливались в обогреваемое пространство стенда. Температура ведения экспериментов контролировалась и фиксировалась контрольно-измерительной аппаратурой с точностью  $\pm 5$ . В экспериментах варьировалось молярное соотношение  $\text{CaO} : \text{SiO}_2$  (количество подшихтованного известкового молока) и продолжительность выщелачивания. Вес загружаемой в автоклав шихты примерно 100 - 150 г. Температура автоклавной обработки шихты для всех экспериментов равнялась 280°C.

Как следует из литературных источников [6] основные компоненты сложных соединений типа алюмосиликатов при гидрощелочной обработке переходят в раствор в виде гидроксоалюминатов и метасиликатов щелочных металлов, при этом возможна реакция взаимодействия этих соединений с образованием малорастворимого гидроалюмосиликата натрия:



Взаимодействие алюмосиликатов со щелочными растворами может приводить к перекристаллизации исходного минерала с образованием термодинамически устойчивого гидроалюмосиликата. Образование таких соединений снижает извлечение глинозема из некондиционного и сложного алюмосодержащего сырья.

Для предотвращения образования нерастворимых соединений, вызывающих потери щелочных металлов и глинозема вводится оксид кальция, при этом не должно происходить образование нерастворимых соединений, содержащих алюминий.

Изложенные выше особенности выщелачивания сложного алюминиевого сырья, содержащего повышенные количества кремнезема, учитывались нами при проведении исследований некоторых физико-химических особенностей извлечения оксида алюминия из красного шлама в автоклавных условиях в зависимости от дозировки известкового молока и продолжительности процесса.

Конечной целью работы является изучение физико-химических параметров гидротермальной переработки красного шлама в автоклавных условиях с извлечением в конечные продукты оксида алюминия и гидроалюмината натрия. Гидроалюминат натрия может использоваться в качестве активной заправки в технологии декомпозиции алюминатных растворов и в качестве основного компонента маточного раствора, из которого возможно извлечение галлия, если его концентрация в этих растворах делает технологию извлечения экономически целесообразной.

Извлечение глинозема из красного шлама при автоклавном выщелачивании исследовано недостаточно полно, поскольку красные шламы глиноземного производства могут иметь различный химический состав (как это видно из таблицы), могут иметь существенные отличия в минералогическом составе, что неизбежно скажется на переходе соединений алюминия в раствор, уже не говоря о зависимости извлечения глинозема от различных технологических факторов: давления, концентрации щелочного раствора, каустического модуля, дозировки красного шлама, молярного отношения  $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ , продолжительности выщелачивания.

В качестве объекта исследования нами, в частности, использовался красный шлама, полученный в заводских условиях в результате переработки бокситов по способу Байера на Павлодарском алюминиевом заводе.

Как известно различные красные шламы имеют аналогичные физические свойства, из которых наиболее существенны высокая дисперсность, способность к уплотнению при хранении (слеживание), высокую способность к комкованию и высокую влажность. Эти физические свойства должны учитываться при организации и выборе технологии переработки красного шлама.

Основными компонентами красного шлама, как правило являются соединения железа, кремния и алюминия, причем содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в красных шламах различных заводов и при различном типе перерабатываемого сырья колеблется от 25 до 50 %.

Химический состав красного шлама следующий, %:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 24,4;  $\text{SiO}_2$  – 17,7;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 23,2;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 14,8;  $\text{CaO}$  – 1,1; S – 0,38;  $C_{\text{орг}}$  – 0,91.

Методом седиментационного анализа определен дисперсный состав используемого крас-

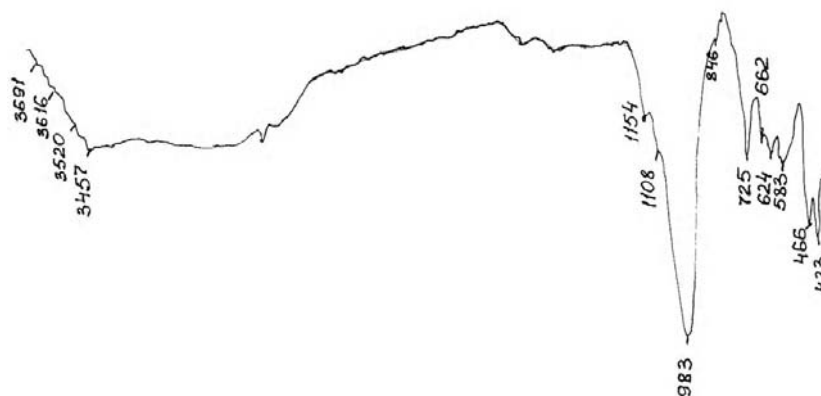


Рис. 1. ИК-спектр исходного красного шлама

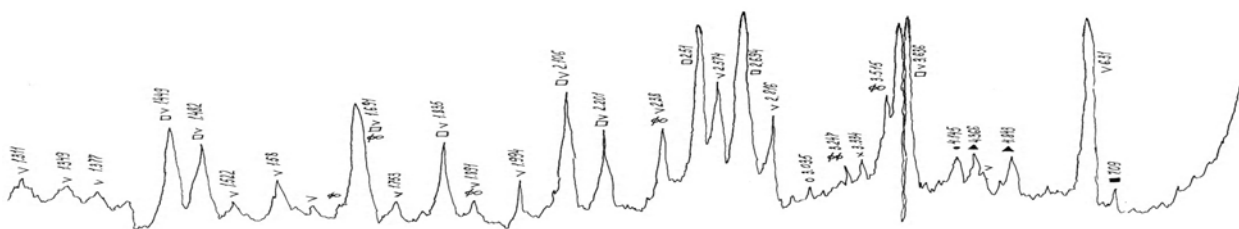


Рис. 2. Дифрактограмма исходного красного шлама

ного шлама, %: < 2,5 мкм – 47; +2,5 – 5 мкм – 18; +5 – 8 мкм – 7; +8 – 12 мкм – 4; +15 – 20 мкм – 10; +20 – 25 – 11.

Перед автоклавированием проведены исследования минералогического состава используемого красного шлама.

Исследования ИК-спектров красного шлама и изучение их фазового состава на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М показали, что основными минералами шлама являются гидроалюмосиликат натрия и каолинит.

ИК-спектры исходной пробы красного шлама получены на фурье-спектрометре «Avatar CsY-370». Твердые пробы препарировались в виде суспензии с вазелиновым маслом.

По данным ИК-спектров в исходном шламе алюминий присутствует в гидроксидной форме – 3691, 3616, 3520, 3457 см<sup>-1</sup>, входящей в соединение гиббсита Al(OH)<sub>3</sub>, который соответствует линиям – 3614, 3523, 3437, 3392, 1029, 971, 798, 737, 671, 564, 527, 459, 420 см<sup>-1</sup>; в значительном количестве содержится каолинит (Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>) – 3688, 3614, 1095, 1029, 1004, 938, 914, 798, 737, 527, 469, 420 см<sup>-1</sup>.

Из фаз, содержащих железо, в соответствии с литературными данными, можно предположить наличие гетита, алюмогетита, но в ИК-спектрах эти соединения трудно обнаружить, так как полосы их поглощения находятся в наложении с вышеуказанными фазами (рисунок 1).

Рентгенофазовый анализ исходного красного шлама, полученный на рентгеновском дифрактометре «Дрон -3М» с использованием Co-K - излучения показал, что красный шлам представляет собой тонкодисперсную фазу, с повышенным содержанием гидроксида железа. Основными минералообразующим соединением является ГАСН типа содалита (Na<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>12</sub>Cl), железо представлено в основном гематитом (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и небольшим количеством гетита (FeOOH), очень мало гиббсита (Al(OH)<sub>3</sub>), кварца (α-SiO<sub>2</sub>) и следы каолинита (Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>), кальцита (CaCO<sub>3</sub>). TiO<sub>2</sub> находится предположительно в форме рутила и анатаза. Также существует рентгеноаморфная фаза и предположительно стеклофаза (рисунок 2).

Для исследования гидрохимического разложения красных шламов были приготовлены ще-

лочно-алюминатные растворы с различным каустическим модулем: г/дм<sup>3</sup>: 1) Na<sub>2</sub>O – 300,7; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 40,08;  $\bar{b}_k$  – 12,38; 2) Na<sub>2</sub>O – 316,2; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 28,8;  $\bar{b}_k$  – 18,1; 3) Na<sub>2</sub>O – 316,2; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 21,16;  $\bar{b}_k$  – 24,66. Также проведены исследования переработки красного шлама с применением наиболее высококонцентрированных растворов. Для этого приготовлен щелочно-алюминатный раствор с более высокой концентрацией щелочи, г/дм<sup>3</sup>: Na<sub>2</sub>O – 446,4; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 25,06;  $\bar{b}_k$  – 29,4 г/дм<sup>3</sup>.

Расчет навески красного шлама проводили через плотность приготовленных растворов, т.е.:

$$c = \frac{V_{p-pa} - \rho}{Ж : T};$$

Расчет дозировки оксида кальция осуществляли по следующей формуле:

$$CaO = \frac{\chi \cdot \gamma \cdot m.v.CaO}{100 \cdot m.v.SiO_2},$$

где  $\chi$  – навеска шлама,  $\gamma$  – содержание SiO<sub>2</sub> в шламе.

Выщелачивание проводили в автоклавах с рабочим объемом 200 см<sup>3</sup> при температуре 280 °С. После выдержки автоклавов в течение 1 и 3 часов, их снимали и охлаждали в проточной воде до температуры ~ 50 - 60 °С.

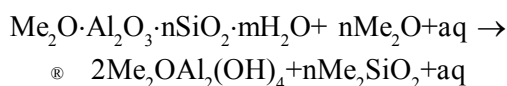
Пульпу разделяли на вакуум фильтре, осадок промывали горячей водой и высушивали при температуре 105 °С до постоянного веса.

Жидкую и твердые фазы анализировали на основные компоненты по принятым стандартным методикам.

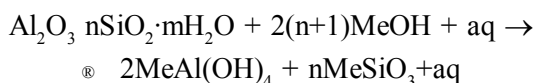
Одним из важных факторов при гидрохимическом автоклавном разложении алюмосиликатов является дозировка оксида кальция.

Взаимодействие гидроксида натрия с алюмосиликатами в водных растворах идет по следующим схемам:

для щелочных алюмосиликатов



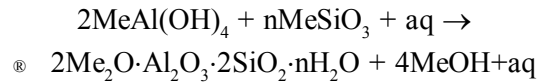
для бесщелочных алюмосиликатов



где Me —щелочные металлы.

Как из вышеизложенного, основные компоненты алюмосиликатов переходят в раствор в виде гидроксоалюминатов и метасиликатов щелочных

металлов, но параллельно с процессом разложения сырья идет реакция взаимодействия этих солей с образованием малорастворимого гидроалюмосиликата натрия:



Для предотвращения образования гидроалюмосиликатов щелочных металлов необходимо введение в систему компонента, дающего малорастворимое соединение

В соответствии с общепринятой методикой в качестве такого компонента применяли оксид кальция.

В зависимости от дозировки оксида кальция при автоклавном выщелачивании могут образовываться различные соединения: натриевокальциевый гидросиликат, гидроалюмосиликат натрия, гидросиликаты кальция, гидрогранаты, поэтому необходимо найти оптимальное значение молекулярного отношения CaO : SiO<sub>2</sub>.

В связи с этим, была изучена скорость выщелачивания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> из красного шлама в зависимости от дозировки оксида кальция при трех различных молярных отношениях CaO:SiO<sub>2</sub> – 0,7 : 1; 1,5:1; 3:1.

Извлечение глинозема при выщелачивании боксита через один и три часа при температуре 280 °С с дозировкой CaO SiO<sub>2</sub> = 0.7 : 1, соответственно, составило 37,7 и 46,1 %. Добавка оксида кальция в соотношении CaO : SiO<sub>2</sub> = 1,5 : 1 внесла значительные коррективы. Извлечение глинозема в раствор резко увеличилось и достигло за аналогичный промежуток времени 90,8 и 73,2 %.

Увеличение дозировки оксида кальция в соотношении CaO : SiO<sub>2</sub> = 3 : 1 привело к уменьшению извлечения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 87,0 и 79,9 %.

Показано, что повышение молярного отношения CaO : SiO<sub>2</sub> способствует увеличению извлечения глинозема в жидкую фазу, но введение в процесс излишнего количества оксида кальция приводит к разубоживанию полезного компонента и снижает извлечение глинозема в раствор

Как видно из данных таблицы увеличение соотношения оксида кальция к кремнезему (CaO:SiO<sub>2</sub>) с 0,7 до 1,5:1 при продолжительности выщелачивания-один час приводит к увеличению извлечения с 37,7% до 90,8%. Дальнейшее увеличение соотношения несколько снижает извле-

Таблица 2. Извлечение оксида алюминия из красного шлама в зависимости от дозировки оксида кальция

фч	CaO / SiO <sub>2</sub>	Жидкая фаза, г/дм <sup>3</sup>				Твердая фаза, %						Извл, %
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	б <sub>к</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	μ <sub>Si</sub>	
1	0,7	51,8	0,88	415,4	13,2	16,8	15,9	11,8	28,6	9,3	1,05	37,7
3	0,7	53,7	2,0	418,5	12,8	15,5	17,1	11,8	30,5	8,3	0,9	46,1
1	1,5	88,7	7,2	427,8	7,9	2,8	19,0	7,8	32,2	20,9	0,15	90,8
3	1,5	67,2	4,8	381,3	9,4	7,2	15,6	7,8	28,5	20,4	0,46	73,2
1	3,0	62,1	8,0	415,4	11,1	2,6	14,1	6,6	22,7	29,9	0,18	87,0
3	3,0	74,3	7,2	406,1	9,0	4,6	17,1	6,0	24,2	30,4	0,26	79,9

чение, но снижение извлечения не носит последовательный характер.

Можно считать, что наиболее оптимальным является извлечение оксида алюминия из красного шлама в раствор при соотношении CaO: SiO<sub>2</sub> = 1,5 : 1 (рисунок 3).

Установлено, что при выщелачивании красного шлама в течение одного часа происходит наиболее полное и эффективное извлечение оксида алюминия в жидкую фазу. С увеличением времени выщелачивания образуется гидроалюмосиликат натрия, с которым теряется часть

жим переработки красного шлама, обеспечивающий максимальный выход оксида алюминия в жидкую фазу (~90 %): температура - 280 °С, продолжительность процесса - один час, концентрация щелочно-алюминатного раствора - Na<sub>2</sub>O – 450-480 г/дм<sup>3</sup>, б<sub>к</sub> - 28-30, дозировка оксида кальция - CaO:SiO<sub>2</sub> = 1,5:1.

ЛИТЕРАТУРА

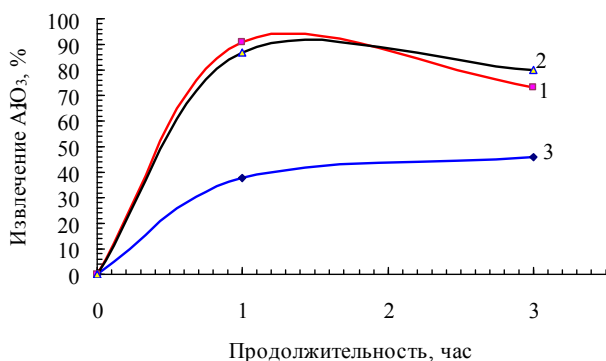
1. Пустыльник Г.Л., Певзнер И.З. Перспективы переработки низкокачественного алюминийсодержащего сырья. КИМС. 1979. № 5. С. 50-57.
2. Медведев В.В., Ахмедов С.И., Сизяков В.М., Ланкин В.П., Киселев А.И. Гидрогранатовая технология переработки бокситового сырья как современная альтернатива способу Байер-спекание. Цветные металлы. 2003. № 11 С.58-61.
3. Николаев И.В., Захарова В.И., Хайруллина Р.Т. Кислотные способы переработки красных шламов. Проблемы и перспективы. Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 2000. № 4-5. С. 19-25.
4. Мазель производство глинозема. Москва. 1955.270 с.
5. Романов Л.Г., Щербан С.А. Извлечение глинозема из золы Экибастузких углей гидрохимическим способом // Труды ИМиО АН КазССР. Сб.науч.тр. Алма-Ата. 1966. С.118-121.
6. Лайнер А.И., Еремин Н.И., Лайнер Ю.А., Певзнер И.З. Производство глинозема. М.: «Металлургия», 1978, 344 с.

Резюме

Павлодар алюминий заводуның қызыл шламынан алюминий тотығын автоклав жағдайында бөліп алуға қосылған әк суы шамасының әсері зерттеліп, үрдістің өту жағдайы қарастырылған.

АО «Центр наук о земле, металлургии и обогащения»  
г. Алматы

Поступила 20.06.2008 г.



1 – CaO SiO<sub>2</sub> = 1,5 : 1; 2 – CaO SiO<sub>2</sub> = 3 : 1; 3 – CaO SiO<sub>2</sub> = 0,7 : 1

Рис. 3. Извлечение Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в жидкую фазу зависимости от дозировки оксида кальция

полезного компонента - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В связи с этим, длительность процесса выщелачивания необходимо ограничить одним часом.

В условиях проведенного нами технологического эксперимента установлен оптимальный ре-