

УДК 669.712

Воляр Роман Миколайович, доцент, кандидат технічних наук

Очинський Володимир Миколайович, старший викладач

Воденнікова Лариса Володимирівна, старший викладач

Іванов Олександр Борисович, магістрант

ВПЛИВ ХІМІЧНОГО ТА МІНЕРАЛОГІЧНОГО СКЛАДУ БОКСИТІВ НА ПОКАЗНИКИ ПОПЕРЕДНЬОГО ЗНЕКРЕМНЮВАННЯ АЛЮМІНАТНИХ РОЗЧИНІВ

Запорізька державна інженерна академія

Досліджено вплив хімічного та мінералогічного складу бокситів на показники попереднього знекремнювання алюмінатних розчинів. Побудовано та розглянуто залежності витягання глинозему, втрат луги, вмісту кремнезему і кремнієвого модуля розчину від концентрації обігового розчину та температури вилуговування. Надано практичні рекомендації щодо очищення алюмінатних розчинів.

Ключові слова: боксит, хімічний і мінералогічний склад, знекремнювання, алюмінатний розчин, обіговий розчин

Вступ. Під час виробництва товарного глинозему особливі вимоги висувають до якості гідроксиду алюмінію. Гранично припустимий

вміст домішок у металургійному глиноземі регламентовано стандартом (табл. 1) [1].

Таблиця 1 – Головні вимоги до марок металургійного глинозему

Марка	Масова частка домішки, %, не більше						Втрата маси при прожарюванні (300...1100 °С), не більше ніж
	SiO_2	Fe_2O_3	$TiO_2+V_2O_5+$ $+Cr_2O_3+MnO$	ZnO	P_2O_5	Сума $N_2O + K_2O$ в перахунку на N_2O	
Г-000	0,02	0,01	0,01	0,01	0,001	0,30	0,60
Г-00	0,02	0,03	0,01	0,01	0,002	0,40	1,20
Г-0	0,03	0,05	0,02	0,02	0,002	0,50	1,20
Г-1	0,05	0,04	0,02	0,03	0,002	0,40	1,20
Г-2	0,08	0,05	0,02	0,03	0,002	0,50	1,20

Примітка. В глиноземі марки Г-1 припускають масову частку оксиду заліза (III) не більше ніж 0,05 %, сума оксидів натрію та калію у перерахунку на оксид натрію не більше ніж 0,5 %

Стан питання. Головними шкідливими домішками у виробництві глинозему за способом Байера є оксид кремнію, сполуки заліза, карбонат натрію та органічні речовини із сировини (бокситу). Вміст оксиду кремнію у бокситах може складати від 1,0 % (якісні низьокремністі байєровські боксити) до 25 % і вище (спікальні боксити) [2].

Забруднення алюмінатних розчинів кремнеземом і якість бокситів характеризується кремнієвим модулем – відношенням концентрацій Al_2O_3 і SiO_2 у розчині (бокситі) за масою.

Вміст SiO_2 в алюмінатних розчинах визначається розчинністю гідроалюмосилікату натрію (ГАСН), яка, в свою чергу, залежить від умов його формування. Найбільшу розчинність мають гідроалюмосилікати, одержані за низької температури у низькомодульних алюмінатних розчи-

нах, що мають аморфну або слабо кристалізовану структуру [3]. Головні принципи й умови знекремнювання алюмінатних розчинів з утворенням лужних гідроалюмосилікатів розглянуто у роботах [3-8]. Знекремнювання лужних алюмінатних розчинів здійснюють двома шляхами:

– тривалим нагріванням алюмінатних розчинів за ізотермічних умов без будь-яких доданків або у присутності затравки лужного гідроалюмосилікату, що прискорює переведення кремнезему з розчину в осад як гідроалюмосилікат натрію або калію;

– нагріванням алюмінатних розчинів з додаванням хімічних реагентів, які утворюють із кремнеземом малорозчинні в алюмінатних розчинах сполуки.

Постановка завдання. Дослідити вплив попереднього знекремнювання алюмінатних розчинів глиноземного виробництва на розкривання бокситів залежно від їх хімічного та мінералогічного складу, а також умов їх переробки.

Матеріали та методика експерименту. Боксит подрібнювали до фракції менше ніж 100 мкм і вилуговували обіговим розчином у лабораторних автоклавах з робочою місткістю 70 см³ за певної температури. Після закінчення досліду та швидкого охолодження автоклава в холодній воді до температури 30 °С, пульпу розбавляли дистильованою водою до заданої концентрації алюмінатного розчину, тверду фазу відділяли від розчину під вакуумом з подальшим промиванням червоного шламу гарячою дистильованою водою. У деяких дослідах до бокситу дода-

вали вапно у кількості 2...4 % ваги наважки бокситу.

Було досліджено чотири зразки бокситів різного типу (табл. 2). Кристалооптичний аналіз проб у прозорих шліфах показав, що каолініт ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) у породах подано рівномірно розсіяними частинками розміром 0,05...1,0 мкм, рідше 3...5 мкм за середнім діаметром 0,1 мкм. Кварц (SiO_2) є присутнім як теригенного (у гвінейському бокситі), так і, ймовірно, сингенетичного й епігенетичного походження

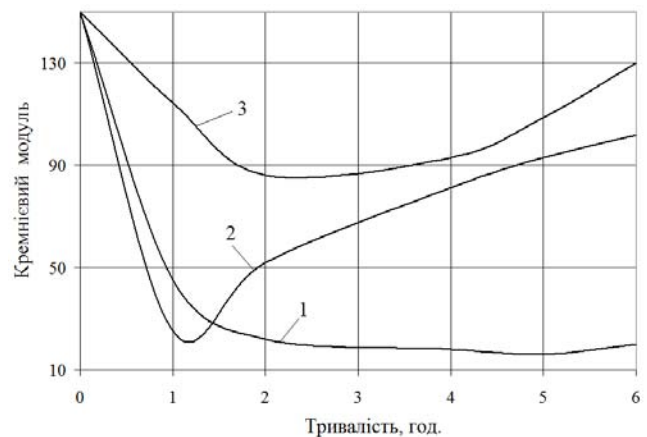
Таблиця 2 – Хімічний і мінералогічний склад проб бокситів

Боксит	Масова доля основних оксидів, %						Мінерали що утворюють породу, %	Доля мінералів що містять кремнезем, %	
	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	CaO	Ti_2O	в.п.п		каолініт	кварц
Ямайка	47,1	18,5	0,43	0,69	2,5	31,07	гібсит, гематит, алюмогетит, сліди беміту	0,9	-
Гвінея	47,8	16,1	2,95	0,21	2,3	30,64	гібсит, алюмогетит, гематит, сліди беміту і діаспору	4,5	0,6
Гайана	57,8	4,8	4,7	0,1	2,9	29,80	гібсит, гематит	8,6	0,1
Австралія	52,1	15,9	4,9	0,2	3,1	25,40	гібсит, беміт, алюмогетит, гематит	8,2	-

Умови виконання знекремнювання: тонину помелу, відношення р:т, склад розчину, кількість і місце введення вапна, температуру та час витримки, перемішування, – вибирали згідно до вимог оптимальності всіх переділів циклу Байєра. Завдання попереднього знекремнювання вважали досягнутим, якщо кремнієвий модуль у рідкій фазі був 150 і вище. Масова доля бокситу фракції +315 мкм коливалася від 0 до 22 %, а фракції -63 мкм – від 4 до 70 %; концентрація обігового розчину 150...220 г/дм³ у перерахунку на Na_2O_k за $\alpha_k = 2,7...3,1$; температура знекремнювання 60...95 °С за тривалості процесу 0,5...40 год.

Головна частина досліджень. Вивчення впливу температури витримки сирової пульпи під час знекремнювання зразків бокситів показало, що за температури 60...80 °С кремнезем з каолініту й інших мінералів активно переходить у розчин і вміст його в рідкій фазі досягає 10 г/дм³ і більше за кремнієвим модулем пульпи 12...16, як наприклад, у пульпі бокситу Гайани (рис. 1).

Слід зазначити, що процес розчинення каолініту завершується через 1,5...2,0 год., що зумовлено його полідисперсністю у бокситі. Дрібні частинки повністю розчиняються, а на поверхні великих частинок утворюється ГАСН, що переводить процес розчинення каолініту в дифузійний режим.



1 - температура 60 °С, без додавання CaO ; 2, 3 - температура 95 °С, додавання 2 і 4 % CaO

Рисунок 1 – Залежність кінетики знекремнювання бокситу Гайани від температури та додавання оксиду кальцію

Таким чином, незважаючи на достатній кремнієвий модуль густої пульпи (на рівні 110...130 через 6...8 год. витримки) температура слугуватиме джерелом заростання гріючих поверхонь ГАСНом під час подачі у підігрівачі й автоклави. Із введенням вапна до сирової пульпи на стадії помелу зростає швидкість розкладання каолініту. Механізм дії оксиду кальцію зумовлено частковим зняттям пересичення щодо кремнезему через утворення гідрогранату. Темпе-

ратура та час витримки сирової пульпи, кількість і місце введення вапна впливають і на кінцеві техніко-економічні показники процесу вилуговування. Так, попередня витримка сирової пульпи бокситу Гайани за температури 95 °С впродовж 2 год. дозволяє понизити втрати луги (у перерахунок на Na_2O) від 100 до 90 кг/т Al_2O_3 .

Тривала (до 40 год.) витримка бокситу Ямайки в обіговому розчині за температури 95 °С не призводить до суттєвого переходу в розчин SiO_2 , що пов'язано, ймовірно, з низькою концентрацією двооксиду кремнію у бокситі. При цьому ГАСН не утворюється навіть за шестигодинної витримки, що підтверджується даними рентгенофазового аналізу та підрахунками балансу сумарної кількості каолініту в твердій фазі та кремнезему в розчині. Попередня витримка сирової пульпи з високим пересиченням шоло кремнезему за температури нижче ніж 90 °С сприяє швидшому заростанню гріючих поверхонь підігрівачів та автоклавів. Такого ж результату можна отримати за температури знекремнювання 90...105 °С і незначної витримки, тобто в індукційний період, коли відбувається метастабільне пересичення розчину щодо SiO_2 , а центри кристалізації нової фази не утворилися. Час початку інтенсивного знекремнювання сирової пульпи за температури 90...95 °С і значення пересичення щодо кремнезему відрізняються для кожного бокситу (рис. 2). Для бокситів Австралії та Гайани час складає 1...2 год., бокситу Гвінеї – 4...5 год., а для низькокремнистого бокситу Ямайки слабо відзначається лише через 8 год. Одночасно, процес знекремнювання сирової пульпи завершується не раніше ніж через 6...8 год. витримки.

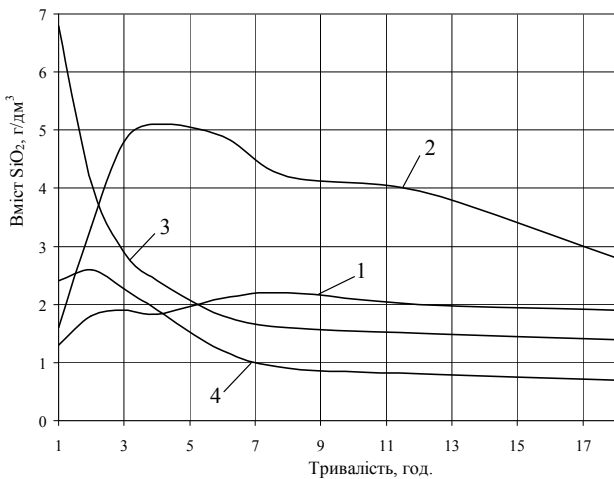
Під завершенням процесу мається на увазі не лише досягнення кремнієвого модулю рідкої фази на рівні 140...150, але і повне розкладання каолініту в твердій фазі. Тому для бокситів з низьким вмістом каолініту, наприклад Ямайки та Гвінеї, для процесу знекремнювання бокситової пульпи потрібна значна витримка і в кожному конкретному випадку необхідно оцінювати його доцільність. Перехід на тривалішу витримку (6...40 год.) за підвищеної температури (90...105 °С) потребує значного збільшення обладнання для відстоювання, що в умовах діючого виробництва важко реалізувати. Виникають значні технічні складнощі, пов'язані з роботою насосів високого тиску, які використовують для подачі гарячої пульпи до автоклавної батареї. Одним з шляхів вирішення цих проблем є спосіб витримки густої бокситової пульпи з відношенням $p : t$ від 1,0 до 3,0 з наступним розбавлен-

ням їх частиною обігового розчину. Понижений вміст рідкої фази сприяє швидшому її пересиченню щодо кремнезему й, отже, прискоренню процесу знекремнювання.

Під час використання гідраргілітових бокситів відбувається декілька конкуруючих процесів і процесів, що взаємно впливають: перехід до розчину кремнезему та глинозему, хімічне диспергування й зниження кількості твердих частинок. За хімічним інвертуванням збільшується поверхня контакту каолініту з лужним розчином із зростанням вмісту оксиду алюмінію в розчині та знижується розчинність кремнезему. За зниженням відношення $p : t$ на початковий момент розчиняється гібсит і знижується каустичний модуль розчину до 1,6...1,7, але вже через 3...4 год. спостерігають процес утворення вторинного гідраргіліту та підвищення α_k до 1,9...2,1. Одночасно хімічне диспергування є незначним і вміст глинозему менше, ніж у розбавленій пульпі [5]. Тому для гібситових бокситів з невеликим вмістом кремнезему зменшення $p : t$ у пульпі не впливає позитивно на процес знекремнювання в цілому.

Незважаючи на уявну близькість характеристик латеритних тропічних бокситів за мінералогічним складом процес знекремнювання в них йде по-різному (рис. 2). Тому вирішення про економічну доцільність попереднього знекремнювання сирової пульпи кожного бокситу може бути прийняте тільки після оцінки всього комплексу чинників.

Для гібситових бокситів з невеликим вмістом кремнезему головним компонентом, що утворює осаді інкрустацій на теплообмінних поверхнях автоклавів в інтервалі температур нагрівання пульпи до 160...170 °С, є беміт. Для зазначених бокситів слід виключити значне пересичення розчину пульпи оксидом алюмінію, що може бути досягнуто скороченням до мінімуму попередньої витримки пульпи та введенням частини обігового розчину безпосередньо перед подачею пульпи до автоклавної батареї. Таким чином, результати досліджень показали, що боксит Ямайки не потребує попередньої витримки, оскільки не знекремнюється у безавтоклавних умовах навіть за сорокогодинної витримки за температури 90...95 °С. Одночасно двохгодинне перебування у перехідних ємностях має бути скорочено до мінімуму, оскільки активне вилуговування бокситу в поєднанні з його передозуванням призводять до заростання гріючих поверхонь бемітовими осіданнями.



1 - боксит Ямайки; 2 - боксит Гвінеї; 3 - боксит Гайани; 4 - боксит Австралії

Рисунок 2 – Кінетика знекремнювання бокситів в обіговому розчині за температури 90-95 °С

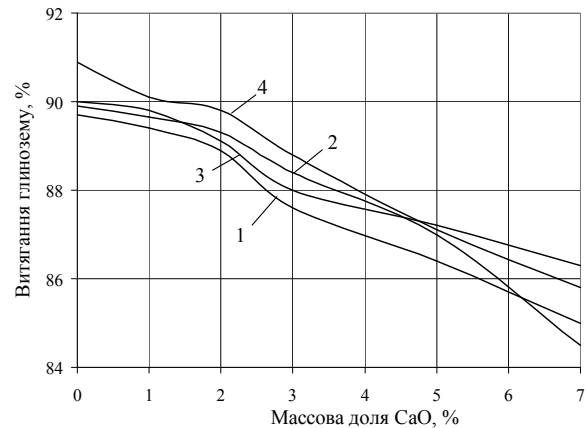
Задовільне знекремнювання пульпи бокситу Австралії забезпечується за витримки 8 год. і температури 95 °С, для бокситів Гайани час витримки може бути обмежений тривалістю 6 год.

За необхідності задовільна міра знекремнювання пульпи бокситу Гвінеї може бути досягнута лише за температури 95 °С і витримки не менше ніж 8 год. у присутності CaO , масова доля якого складає 3 % (на масу сухого бокситу).

Вилуговування бокситів за температури вище ніж 215 °С. Детальніше було вивчено умови вилуговування бокситу Гайани, які за кремнієвим модулем 12,3 в якості силікатної складової містять переважно легкорозчинний каолінит (табл. 2). Теоретичне витягання глинозему під час вилуговування такого бокситу складає 91,9 %. Мінімальне значення показника теоретичного витягання глинозему було визначено з розрахунку утворення під час вилуговування ГАСН складу $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1,7SiO_2 \cdot 2H_2O$. Максимальну величину витягання глинозему (93,1 %) визначали з розрахунків утворення ГАСН складу $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$.

Дослідження показали, що додавання вапна не забезпечують поліпшення розкриття бокситу Гайани та із збільшенням дозування CaO витягання глинозему в усіх дослідах знижується (рис. 3). Це, на нашу думку, зумовлено відсутністю у бокситі важкорозкриваємої фази що містить алюміній. Оксид алюмінію з гідраргіліту легко переходить у розчин на початкових етапах вилуговування. Додавання вапна під час дозування не більше ніж 2 % не призводять до недостатнього вилуговування Al_2O_3 . За дозуванням більше ніж 2 % CaO спостерігають втрати Al_2O_3 ,

найвірогідніше у вигляді трьохкальцієвого гідроалюмінату ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$) і алюмокальцієвих гідрогранатів ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot (6-2n)H_2O$).



1, 2 - без попередньої витримки за 215 і 230 °С відповідно; 3, 4 - з попередньою витримкою 2 год. за 95 і 230 °С відповідно

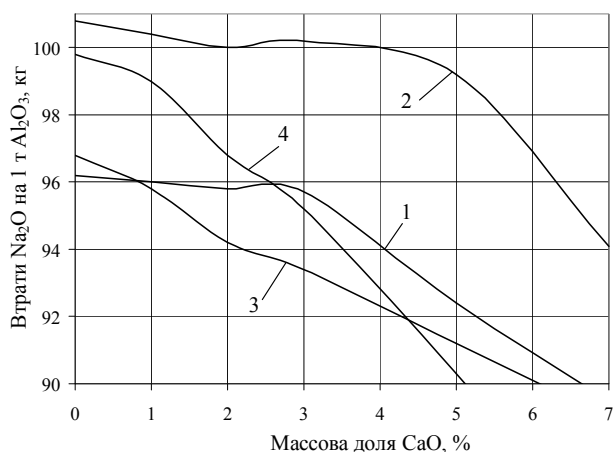
Рисунок 3 – Вплив умов підготовки і додавання вапна на витягання глинозему під час вилуговування бокситу Гайани

Попередня витримка пульпи за температури 95 °С впродовж 2 год. дозволяє збільшити витягання глинозему. Наприклад, під час витримки за відсутності додавань вапна та наступному вилуговуванні Al_2O_3 за температури 230 °С витягання досягло 90,9 %, що складає 97,6 % від теоретично можливого значення. Попереднє знекремнювання бокситу Гайани дозволяє підвищити, за тих же температур вилуговування та дозування вапна, витягання глинозему на 0,3...1,0 %, а підвищенням температури вилуговування від 215 до 230 °С і збільшує витягання глинозему на 0,2...0,9 %, що встановлено за відсутності додавань вапна (рис. 3.3).

Втрати луку під час вилуговування бокситів зменшуються зі збільшенням дозування вапна (рис. 4). Під час збільшення температури вилуговування від 215 до 230 °С як з витримкою пульпи, так і без неї значення втрат Na_2O зростає за однакових додавань вапна.

В той же час, попередня витримка пульпи впродовж 2 год. за температури 95 °С дозволяє понизити втрати луку під час наступного вилуговування на 0,6...5,0 кг/т Al_2O_3 .

Таким чином, присутність значної кількості двооксиду титану в бокситах Гайани (до 2,9 %) не впливає на розкриття сировини. Додавання вапна для зв'язування TiO_2 у титанат кальцію сприяє зниженню витягання глинозему та зменшенню втрат луку під час вилуговування.



1, 2 - без попередньої витримки за 215 і 230 °С відповідно; 3, 4 - з попередньою витримкою 2 год. за 215 і 230 °С відповідно

Рисунок 4 – Вплив умов підготовки та додавань вапна на втрати лугу під час вилугування бокситу Гайани

За перевищенням дозування *CaO* понад 2 % від маси бокситу, що відповідає утворенню титанату кальцію, витягання глинозему різко знижується.

Висновки.

1. В результаті досліджень попереднього знекремнювання та розкривання бокситів родовищ Ямайки, Гвінеї, Гайани й Австралії встановлено: з підвищенням вмісту частинки легкорозчинної каолінитової складової у бокситах швид-

кість і повнота знекремнювання за температури 95 °С зростає; для поліпшення знекремнювання бокситів запропоновано перед вилугуванням витримувати бокситову пульпу зі зниженим відношенням $p : t = 1 \dots 3$; показано, що додавання вапна до пульпи вилугування забезпечує зниження втрат лугу на 10 кг/т Al_2O_3 , проте, одночасно, збільшує втрати глинозему на вилугування; досліджено та запропоновано режими попереднього знекремнювання бокситів чотирьох родовищ перед вилугуванням і дано рекомендації щодо вибору цих режимів залежно від хімічного і мінералогічного складу; встановлено, що попередня витримка бокситової пульпи з додаванням вапна перед вилугуванням дозволяє збільшити витягання глинозему на 0,3...1,0 %.

2. Показано, що присутність значної кількості двооксиду титану в гідраргілітових бокситах не чинить істотного впливу на показники витягання глинозему за температури 215 і 230 °С під час збільшення дозування вапна на вилугування понад 2 % від маси бокситу.

3. Вивчено поведінку важкорозкриваємої (алюмогетитової) складової бокситів Гвінеї; показано, що розкладання алюмогетиту відбувається в інтервалі температури 180...200 °С і супроводжується утворенням гематиту з переходом у розчин оксиду алюмінію.

Бібліографічний список

1. **Глинозем металлургический.** Технические условия [Текст] ГОСТ 30558-98. Международный Совет по стандартизации, метрологии и сертификации. – Минск. – 25 с.
2. **Лайнер, А. И.** Производство глинозема [Текст] / А. И. Лайнер, Н. И. Еремин, Ю. А. Лайнер, И. З. Певзнер. – М. : Металлургия, 1978. – 344 с.
3. **Манвелян, М. Г.** Обескремнивание щелочных алюминатных растворов [Текст] / М. Г. Манвелян, А. А. Ханамирова. – Ереван : АН Арм. ССР, 1973. – 299 с.
4. **Ни, Л. П.** Физико-химия гидрощелочных способов производства глинозема [Текст] / Л. П. Ни, Л. Г. Романов. – Алма-Ата : Наука, 1975. – 351 с.
5. **Иванов, А. И.** Технология производства глинозема [Текст] / А. И. Иванов, Ю. П. Насекан, Л. П. Иванова. – монографія. – Запорожье : РИО ЗГИА, 2005. – 262 с.
6. **Лайнер, А. И.** Роль извести в процессе обескремнивания алюминатных растворов [Текст] / А. И. Лайнер, Май Ки // Химия и технология глинозема. – Новосибирск : Наука, 1971. – С. 67-71.
7. **Vuan, J.** Исследование процесса очистки от кремния растворов алюмината натрия с использованием трикальцийгидроалюмината [Text] / J. Vuan, Y. Zhang // Nonferrous Metals. – 2003. – Vol. 55, No 1. – P. 232-245.
8. **Николаева, Е. А.** Повышение качества алюминатных растворов [Текст] / Е. А. Николаева, А. И. Савченко // Цветные металлы. – 2001. – № 6. – С. 34-37.

Воляр Роман Николаевич, кандидат технических наук, доцент кафедры металлургии, Запорожская государственная инженерная академия (Запорожье, Украина). E-mail: voron@meta.ua

Очинский Владимир Николаевич, старший преподаватель кафедры металлургии, Запорожская государственная инженерная академия (Запорожье, Украина). E-mail: ochinskiy@ukr.net

Воденникова Лариса Владимировна, старший преподаватель кафедры природных наук, Запорожская государственная инженерная академия (Запорожье, Украина). E-mail: larisa.vodennikova@gmail.com

Иванов Александр Борисович, магистрант кафедры металлургии, Запорожская государственная инженерная академия (Запорожье, Украина). E-mail: admin@zgia.zp.ua

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО И МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА БОКСИТОВ НА ПОКАЗАТЕЛИ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ОБЕСКРЕМНИВАНИЯ АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ

Исследовано влияние химического и минералогического состава бокситов на показатели предварительного обезкремнивания алюминатных растворов. Построены и рассмотрены зависимости извлечения глинозема, потерь щелочи, содержания кремнезема и кремниевого модуля раствора от концентрации оборотного раствора и температуры выщелачивания. Предоставлены практические рекомендации по очистке алюминатных растворов.

Ключевые слова: боксит, химический и минералогический состав, обезкремнивание, алюминатный раствор, оборотный раствор

Volyar Roman, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of Metallurgy Department, Zaporizhzhia State Engineering Academy (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: voron@meta.ua

Ochinskij Vladimir Senior Teacher of Metallurgy Department, Zaporizhzhia State Engineering Academy (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: ochinskiy@ukr.net

Vodennikova Larisa, Senior Teacher of Nature Sciences Department, Zaporizhzhia State Engineering Academy (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: larisa.vodennikova@gmail.com

Ivanov Alexander, postgraduate of Metallurgy Department, Zaporizhzhia State Engineering Academy (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: admin@zgia.zp.ua

INFLUENCE OF CHEMICAL AND MINERALOGICAL COMPOSITION OF BAUXITES ON INDEXES OF PRELIMINARY DESILICONIZATION OF ALUMINATE SOLUTIONS

Influence of chemical and mineralogical composition of bauxites on the indexes of preliminary desiliconization of aluminate solutions is investigated. Dependence of alumina extraction level alkali, content of silica and solution silicic module from the concentration of circulating solution and temperature of leaching are offered and analyzed. Practical recommendations on purification of aluminate solutions are given.

Keywords: bauxit, chemical and mineralogical composition, desiliconization, aluminate solution, circulating solution

Стаття надійшла до редакції 16.10.2018 р.
Рецензент, проф. Г.О. Колобов

Текст даної статті знаходиться на сайті ЗДІА в розділі Наука
<http://www.zgia.zp.ua>