УДК 669.712.054:532.73

В.М.СИЗЯКОВ, *д-р техн. наук, профессор,* (*812*) *328-84-65*
О.А.ДУБОВИКОВ, *канд. техн. наук, доцент,* (*812*) *328-86-60*
Н.В.НИКОЛАЕВА, *канд. техн. наук, ассистент,* (*812*) *328-46-60*
Национальный минерально-сырьевой университет «*Горный*», *Санкт-Петербург*

V.M.SIZYAKOV, *Dr. in eng. sc., professor,* (*812*)*328-84-65*
O.A.DUBOVIKOV, *PhD in eng. sc., associate professor,* (*812*)*328-86-60*
N.V.NIKOLAEVA, *PhD in eng. sc., assistant lecturer,* (*812*) *328-46-60*
National Mineral Resources University (*Mining University*), *Saint Petersburg*

РОЛЬ ОКСИДА КАЛЬЦИЯ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКОГО КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ БОКСИТОВ

Общеизвестно, что эффективной добавкой, позволяющей увеличить глубину и скорость извлечения глинозема из боксита по способу Байера, является известь. Поскольку при термохимическом кондиционировании бокситов одной из операций является обжиг, рационально ввести известняк непосредственно на обжиг боксита, ликвидируя специальную операцию обжига известняка и гашения обожженного материала. С целью проверки этого были проведены исследования по обжигу боксита в присутствии оксида кальция, последующему обескремниванию обожженного боксита и автоклавному выщелачиванию бокситового концентрата.

Ключевые слова: бокситы, термохимическое кондиционирование, сгущение, фильтрация, бокситовый концентрат, автоклавное выщелачивание, оксид кальция, красный шлам.

THE ROLE OF CALCIUM OXIDE IN THE THERMOCHEMICAL CONDITIONING OF BAUXITE

It is well known that lime is an effective additive which allows to increase the depth and speed of the extraction of alumina from bauxite by the Bayer process. The firing is one of the operations in thermochemical conditioning of bauxite, it is rational to enter directly on the limestone at firing of bauxite, eliminating the special operation of firing limestone and calcined material damping. In order to test this were carried out research on the firing of bauxite in the presence of calcium oxide, subsequent desiliconization of calcined bauxite and autoclave leaching bauxite concentrate.

Key words: bauxite, thermochemical conditioning, thickening, filtration, bauxite's concentrate, autoclave leaching, calcium oxide, red mud.

Часто бокситы в своем составе содержат алюможелезистые соединения. Алюмогетит образуется в результате изоморфного замещения железа алюминием в решетке гетита при степени замещения молярного отношения до 33 % [1].

Алюмогетит – трудновскрываемый минерал и в нормальных условиях способа Байера глинозем из него не извлекается. При обычной дозировке извести алюмогетит венгерских бокситов не вскрывается и при температуре до 250 °С [2].

Повышение температуры выщелачивания бокситов является наиболее эффективным путем интенсификации способа Байера. Выщелачивание при температуре 300 °С и выше позволяет в большинстве случаев отказаться от интенсифицирующих процесс добавок и добиться достаточно полного извлечения глинозема при переработке самых трудновскрываемых бокситов. Этот способ обладает рядом преимуществ: резко сокращается необходимая продолжительность выщелачивания при увеличении извлечения

глинозема; увеличивается эффективность оборота щелочи за счет снижения концентрации оборотного раствора и каустического модуля алюминатного раствора; снижаются теплоэнергетические затраты; улучшаются седиментационные свойства красных шламов. Однако промышленное применение высокотемпературного выщелачивания связано с необходимостью создания новых конструкционных материалом и соответствующей аппаратуры.

Эффективной добавкой, позволяющей увеличить глубину и скорость извлечения глинозема из боксита, является известь. Оптимальной для большинства бокситов принято считать 3-4 % CaO от веса сухого боксита. Для трудновскрываемых бокситов добавка более 3-4 % способствует дополнительному извлечению глинозема, но при этом возрастают его потери в форме гидрограната [3]. Интенсифицирующее действие извести значительно возрастает с увеличением температуры выщелачивания [2].

Поскольку в процесс выщелачивания бокситового концентрата по способу Байера добавляется определенное количество извести, рационально ввести известняк непосредственно на обжиг боксита, ликвидируя специальную операцию обжига известняка и гашения обожженного материала.

Для выявления оптимальной температуры боксит обжигался при разной температуре и подвергался обескремниванию в стандартных условиях. Из рис.1 видно, что область оптимальной температуры составляет 950-1000 °C.

Обжиг при температуре 975 °C позволил получить зависимости влияния температуры обжига на активацию бокситообразующих минералов. На рис.2 четко прослеживается, что оптимальной температурой обжига для данного боксита является 975 °C, при которой наблюдается максимальная скорость растворения для диоксида кремния и незначительная для оксида алюминия. Эта температура и была принята для дальнейших исследований. Рентгенофазовый анализ обожженного боксита (кривая 1) и концентрата (кривая 2) показал, что происходит раскристаллизация минералов и основные

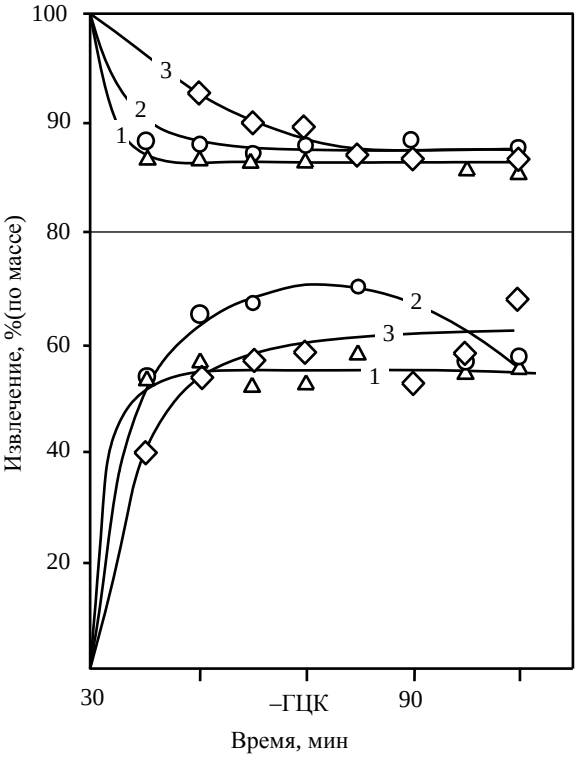


Рис.1. Извлечение глинозема в концентрат Al_2O_3 (сверху) и в раствор SiO_2 (внизу) при температуре обжига
1 – 900 °C; 2 – 950 °C и 3 – 1000 °C

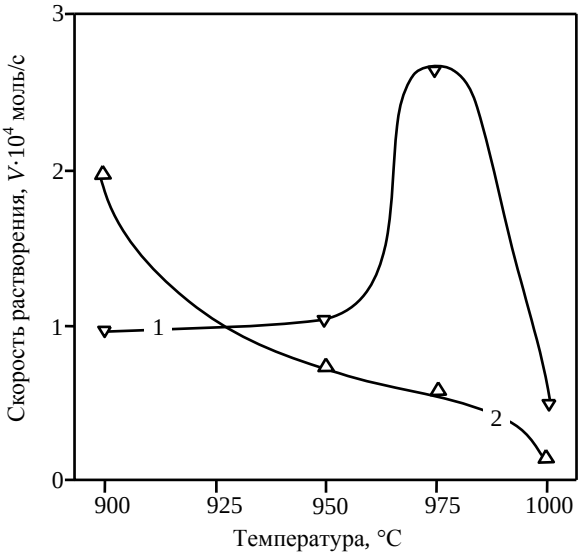


Рис.2. Влияние температуры обжига на активацию
1 – SiO_2; 2 – Al_2O_3

составляющие (α-Al_2O_3, γ-Al_2O_3, α-SiO_2) проявляются слабо. Четко наблюдается лишь гематит (рис.3).

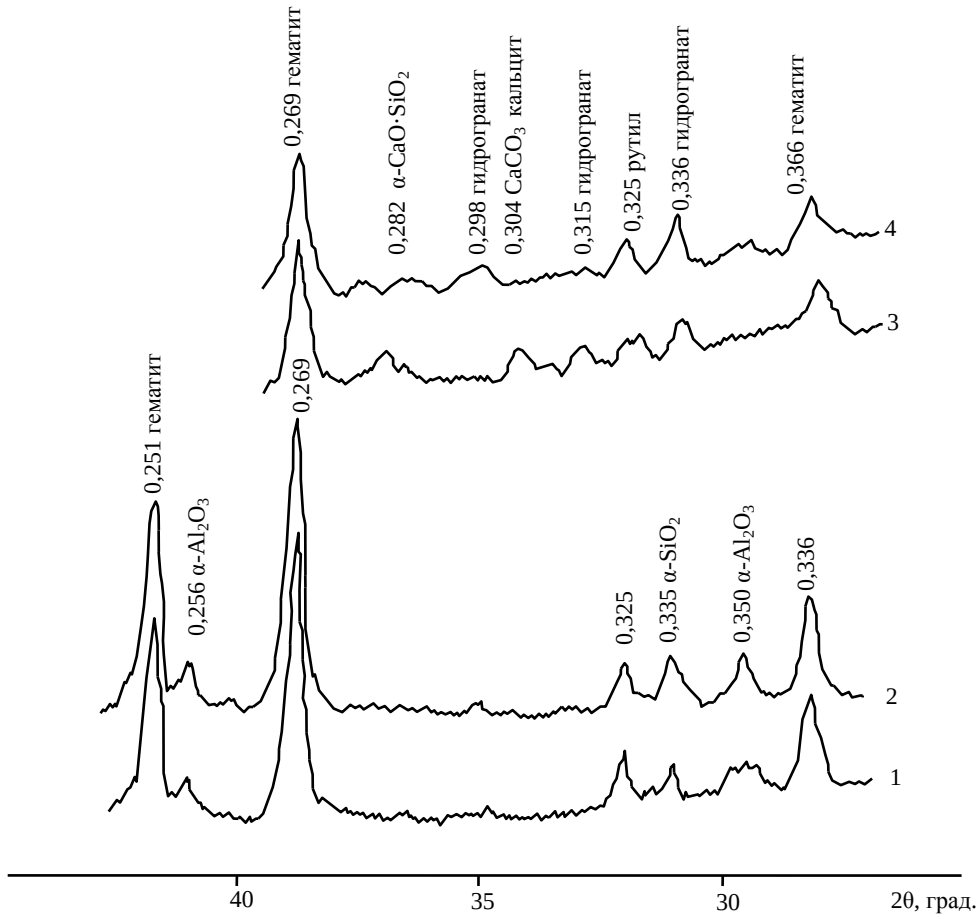


Рис.3. Дифрактограммы обожженного боксита (1, 4) и концентрата (2, 3)
1, 2 – без CaO; 3,4 – 10 % CaO

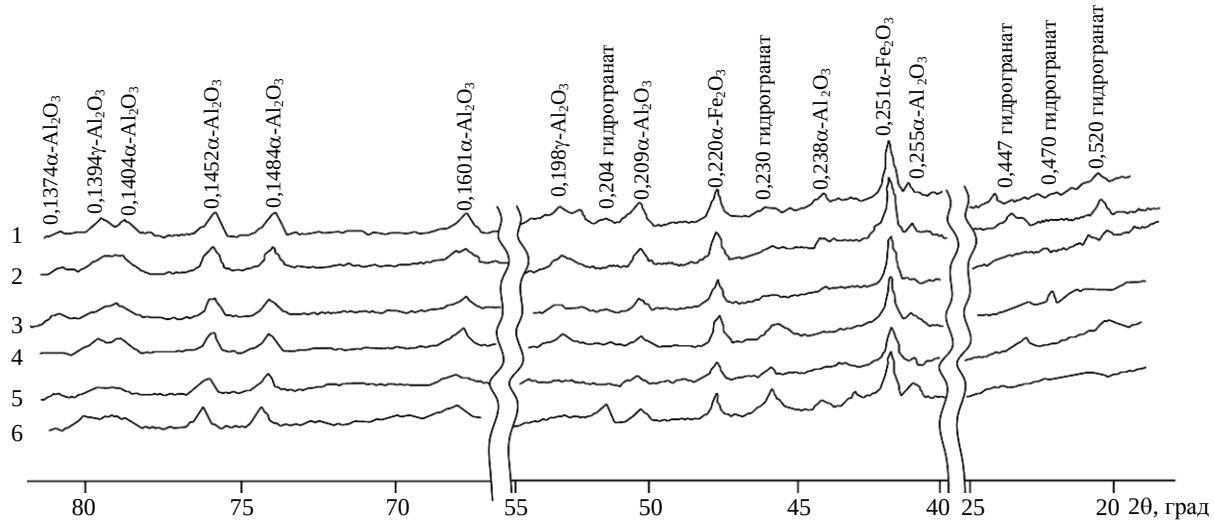


Рис.4. Дифрактограммы твердой фазы от выщелачивания красных шламов

Обескремнивание обожженного боксита проводилось в стандартных условиях. Концентрация диоксида кремния, перешедшего в раствор, характеризует снижение извлечения диоксида кремния в раствор при увеличении содержания оксида кальция в обжигаемом боксите:

Добавка CaO, %	0	5	10	15
Концентрация SiO_2, г/дм^3	3,30-3,50	2,80-2,90	2,20-2,32	2,00-2,14

Рентгенофазовый анализ обожженного боксита и концентрата помогает понять, что если в процессе обжига CaO взаимодействует с SiO_2 с образованием плохо растворимых соединений, то и переход диоксида кремния в раствор будет затруднен (рис.4, кривые 3 и 4). Картина резко изменяется в обожженных с оксидом кальция образцах: наблюдается присутствие α-Al_2O_3 (0,255; 0,209 и 0,160 нм). С увеличением дозировки оксида кальция количество этой фазы уменьшается до следов и в то же время γ-Al_2O_3 присутствует в основном при подшихтовке 5 и 10 % CaO. Это говорит о том, что в присутствии оксида кальция переход γ → α-Al_2O_3 затрудняется. В большинстве образцов присутствует гидрогроссуляр – $Ca_3Al_3(OH)_{12}$, основные линии которого (0,516; 0,230 и 0,204 нм) выделяются особенно четко в образцах концентрата, полученного после обжига боксита с 15 %-ной добавкой оксида кальция. В них же содержится заметное количество гидрогранатов. В образцах концентрата, полученного после обжига с 5 %-ной добавкой, подобное соединение присутствует в малом количестве. Во всех исследуемых образцах присутствие кварца и рутила наблюдается лишь на одной основной линии 0,336 и 0,325 нм соответственно. Аномалия прослеживается в образцах обожженного с 10 %-ной добавкой оксида кальция. Здесь в отличие от материала, обожженного с 5 и 15 %-ной добавкой, обнаружены две новые фазы. Первая фаза – двукальциевый силикат α-$2CaO{\cdot}SiO_2$, появление которого вполне логично, так как образование такого соединения термодинамически наиболее вероятно в данных условиях. Вторая фаза – кальцит в достаточно заметных количествах. Это наводит на размышления, что при обжиге боксита с 10 %-ной добавкой оксида кальция происходят несколько иные превращения и в других областях этой системы (табл.1).

Качество концентрата зависит от полноты протекания вторичных процессов, а соответственно, от необходимого времени для разделения жидкой и твердой фаз. Таким образом, выбор способа разделения пульпы играет важную роль в технологии термохимического кондиционирования.

Кривые сгущения концентрата, полученного в результате обогащения боксита, обожженного с различной дозировкой оксида кальция, представлены на рис. 5. Процесс сгущения изучался в цилиндрах, термостатируемых при температуре 90-95 ºС. Наилучшие данные получены при осаждении концентрата, полученного из боксита, обожженного с 5 %-ной добавкой оксида кальция. Близкая скорость осаждения и при 10 %-ной добавке, однако уплотнение осадка проходит хуже. Значительно снижается скорость процесса при 15 %-ной добавке. Процесс идет в 2 раза медленнее, однако лучше чем без оксида кальция.

В процессе обжига и далее при обескремнивании обожженного боксита протекают реакции взаимодействия оксида кальция с

Таблица 1

Результаты обескремнивания обожженного в присутствии CaO боксита

Добавка CaO, %	Содержание компонента, г/дм^3	Продолжительность взаимодействия, мин			
		15	30	45	60
5	Al_2O_3	1,77	1,83	2,96	1,80
	SiO_2	1,83	2,15	3,75	2,15
	$Na_2O_к$	150,2	151,1	150,1	150,6
10	Al_2O_3	1,77	2,06	2,59	2,84
	SiO_2	1,73	2,33	2,50	2,70
	$Na_2O_к$	151,1	151,1	151,4	151,1
15	Al_2O_3	2,15	2,34	2,75	2,80
	SiO_2	1,13	1,23	1,90	1,90
	$Na_2O_к$	143,4	143,4	143,5	143,5

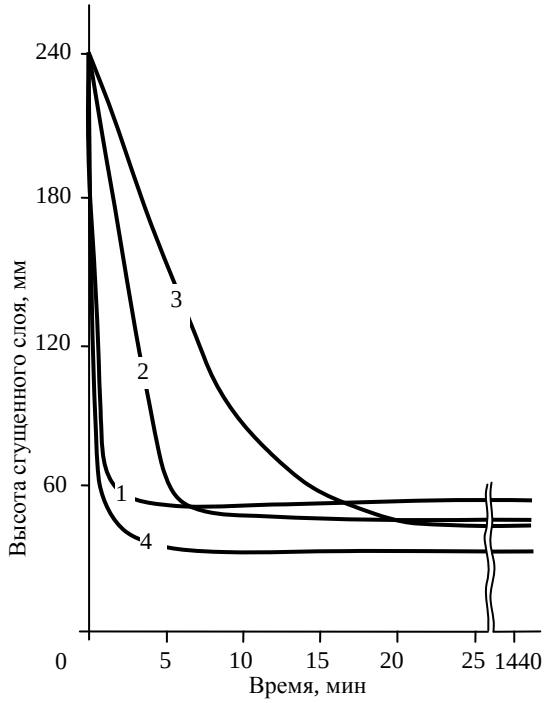


Рис. 5. Сгущение бокситового концентрата в зависимости от дозировки CaO

1 – 10 %; 2 – 15 %; 3 – 0 %; 4 – 5 %

алюмо- и кремнийсодержащими минералами с образованием термодинамических прочных соединений типа гидрогранатов, что способствует созданию кристаллической структуры осадка и увеличению скорости осаждения. Это хорошо согласуется с данными приведенного рентгеноструктурного анализа и со снижением концентрации диоксида кремния в растворах после обескремнивания в присутствии оксида кальция обожженного боксита.

Процесс фильтрации для разделения пульпы после обескремнивания имеет определенные преимущества. Скорость его выше отстаивания и, соответственно, протекание вторичных реакций оказывает меньшее влияние на результаты термохимического кондиционирования. Однако при увеличении соотношения Ж:Т, снижении температуры процесса разделения и уменьшении концентрации основных компонентов в растворе уменьшается скорость вторичных реакций и процесс отстаивания становится конкурентоспособным.

При изучении процесса фильтрации поддерживалась температура 90-95 °С, а перепад давлений составлял $6{,}67 \cdot 10^4$ Па (500 мм рт.ст.). Применение в качестве фильтровальной перегородки ткань-артикул 56027 позволило реализовать наиболее экономичный режим фильтрования с накоплением осадка. По экспериментальным данным определялись константы фильтрования, входящие в уравнение фильтрования.

Лучше фильтровалась пульпа бокситового концентрата, полученного из боксита, обожженного с 10 %-ной добавкой оксида кальция. Расчет скорости фильтрования подтвердил это:

Добавка CaO, %	0	5	10	15
Скорость фильтрации, $м^3/(м^2 \cdot с)$	$1 \cdot 10^{-4}$	$20 \cdot 10^{-4}$	$48 \cdot 10^{-4}$	$34 \cdot 10^{-4}$

Автоклавное выщелачивание концентрата показало (табл.2), что с увеличением дозировки оксида кальция возрастает содержание в красном шламе оксида алюминия и снижается содержание щелочи, степень извлечения глинозема заметно снижается.

Анализ дифрактограмм красных шламов (рис.6) показывает, что основная фаза во всех пробах – гематит и гидрогранат (кубической сингонии с параметрами ячейки

Таблица 2

Результаты автоклавного выщелачивания концентрата

CaO, %	Содержание									Извлечение Al_2O_3, %
	Жидкая фаза, г/дм^3			Твердая фаза, % (по массе)						
	Na_2O_o	$Na_2O_к$	Al_2O_3	ППП	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	Na_2O	CaO	
5	323,7	321,6	309,2	4,69	9,9	8,33	55,8	3,3	10,3	88,22
	320,0	313,9	310,7	5,13	10,2	8,38	54,3	3,7	9,6	87,53
10	325,0	325,5	298,0	9,47	12,3	8,04	45,4	3,8	14,4	81,01
	316,2	302,2	304,3	9,05	12,2	8,27	44,3	3,5	14,4	80,70
15	331,2	313,9	317,4	10,11	11,5	7,71	42,4	1,8	20,8	81,87
	323,7	306,1	298,1	11,51	12,6	7,46	40,0	2,4	18,8	78,94

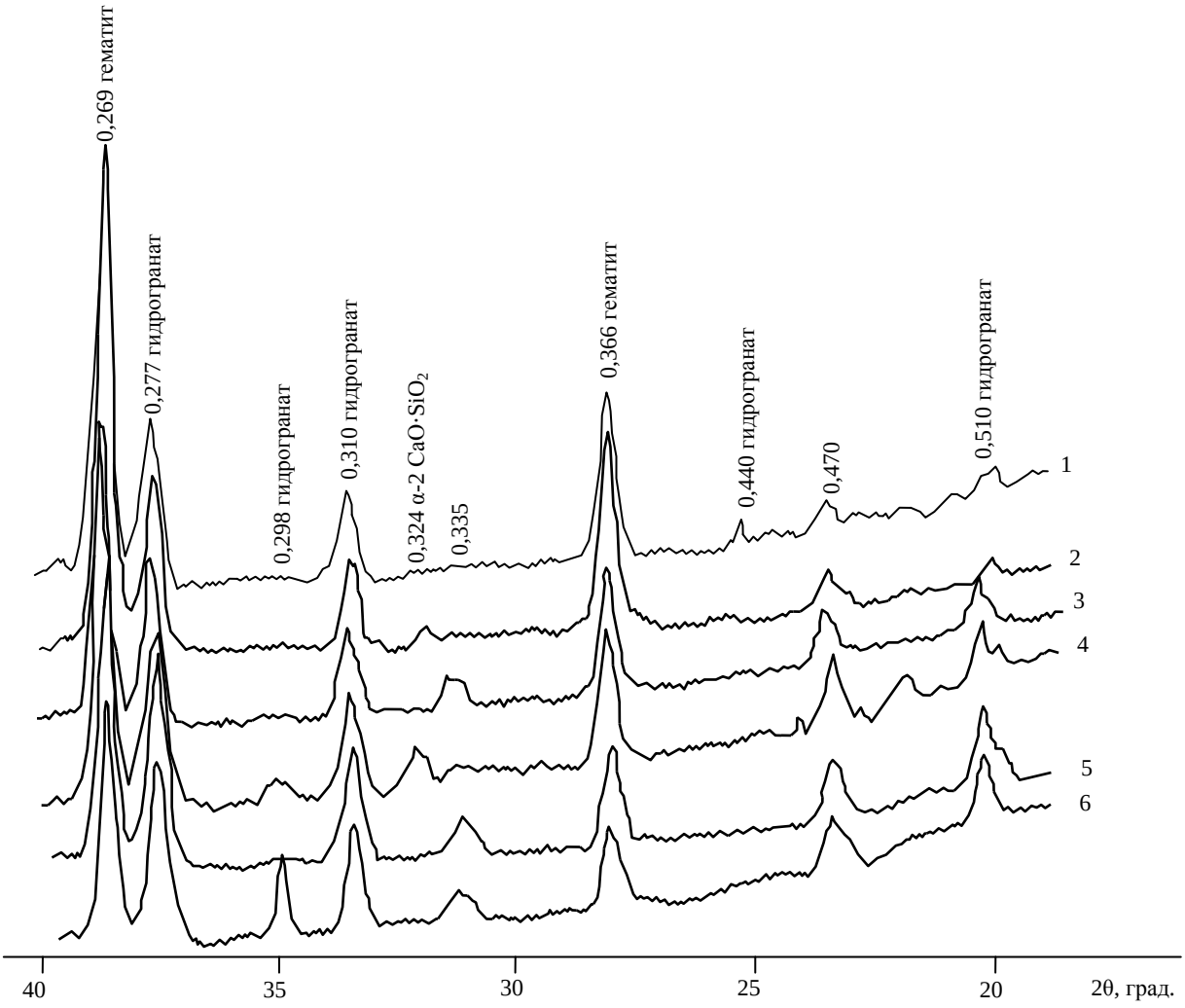


Рис.6. Дифрактограммы красных шламов, полученных при дозировке CaO
1, 2 – 5 %; 3, 4 – 10 %; 5, 6 – 15 %

α=12,44 Å). Количество гематита убывает с увеличением дозировки CaO, а количество гидрогранатов возрастает и улучшается их раскристаллизованность. При 10 %-ной добавке CaO присутствует двухкальциевый силикат, а в опытах по разделению концентрата и кремнещелочного раствора наблюдалась определенная аномалия при этой же добавке оксида кальция.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Броневой В.А.* Условия формирования алюмогетитов в бокситах / В.А.Броневой, Л.Н.Фурмакова // Записки Всесоюзного минералогического общества. 1975. Сер.11. Вып.4. С.461-466.

2. *Мальц Н.С.* Высокотемпературное выщелачивание бокситов с повышенным содержанием алюмогетита / Н.С.Мальц, Л.И.Мозисухина // Цветные металлы. 1981. №1. С. 6-9.

3. Производство глинозема: Учеб. для вузов / А.И.Лайнер, Н.И.Еремин, Ю.А.Лайнер и др. М., 1978. 344 с.

REFERENCES

1. *Bronevoi V.A., Furmakova L.N.* Conditions of formation alyumogetitov in bauxites // Notes of the All-Union Mineralogical Society. 1975. Series 11. Is. 4. P.461-466.

2. *Maltz N.S., Mozisuhina L.I.* High-temperature leaching of bauxite with a high content alyumogetita // Nonferrous metals. 1981. N 1. P.6-9.

3. The production of alumina: A textbook for university / A.I.Lainer, N.I.Eremin, Y.A.Lainer et al. Moscow, 1978. 344 p.