УДК 669.712.1

О.А.ДУБОВИКОВ, *канд. техн. наук, доцент*, (*812*)*328-46-60*
Е.В.СИЗЯКОВА, *канд. техн. наук, доцент*, (*812*)*328-24-59*
Н.В.НИКОЛАЕВА, *канд. техн. наук, ассистент*, (*812*)*328-46-60*
А.И.СНЕГУРОВА, *студентка*, (*812*)*328-46-60*
Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург

O.A.DUBOVIKOV, *PhD in eng. sc., associate professor*, (*812*)*328-46-60*
E.V.SIZYAKOVA, *PhD in eng. sc., associate professor*, (*812*)*328-8459*
N.V.NIKOLAEVA, *PhD in eng. sc., assistan lecturer*, (*812*)*328-46-60*
A.I.SNEGUROVA, *student*, (*812*)*328-46-60*
National Mineral Resources University (Mining University), Saint Petersburg

РЕГЕНЕРАЦИЯ ОБОРОТНОГО ЩЕЛОЧНОГО РАСТВОРА ПРИ ХИМИЧЕСКОМ КОНДИЦИОНИРОВАНИИ БОКСИТОВ

В России и ряде зарубежных стран предложены различные способы химического обогащения бокситов, которые, как правило, не затрагивают вопроса регенерации кремнещелочного раствора или сводят его к выделению диоксида кремния в виде силиката кальция. Но технологические схемы химического обогащения предусматривают возврат щелочного раствора после регенерации на обескремнивание следующих партий боксита. Известно, что химическое обогащение сопровождается вторичным процессом – образованием гидроалюмосиликата натрия, скорость образования которого зависит от концентрации в щелочном растворе как оксида алюминия, так и диоксида кремния. В работе приводятся данные двухстадийного осаждения диоксида кремния из щелочного раствора. На первой стадии в виде гидроалюмосиликата натрия и на второй – в виде силиката кальция.

Ключевые слова: бокситы, кондиционирование, бокситовый концентрат, кремнещелочной раствор, оксид кальция.

REGENERATION OF REVERSIBLE ALKALINE SOLUTIONS AT CHEMICAL CONDITIONING OF BAUXITE

In Russia and some other countries proposed various ways to the chemical enrichment of bauxite, which usually does not affect the question of regeneration of an alkaline solution of silica, or reduce it to the release of silica in the form of calcium silicate. While the technological circuits of the chemical enrichment of the return should include an alkaline solution, after regeneration, the following parties desiliconization bauxite. It is known that the chemical enrichment is accompanied by a secondary process – the formation of hydroaluminosilicates sodium, the rate of which depends on the concentration in the alkaline solution as aluminum oxide and silicon dioxide. This paper presents data a two-stage osazhdniya silica from an alkaline solution. In the first stage in the form of sodium hydroaluminosilicates and second in the form of calcium silicate.

Key words: bauxite, conditioning, tbauxite's concentrate, silica-alkaline solution, calcium oxide.

По разработанной в Горном университете технологической схеме обогащения высококремнистых бокситов предусматривается возвращать щелочной раствор после регенерации на обескремнивание последующих партий боксита [1, 2]. Поэтому было необходимо выяснить влияние остаточной концентрации диоксида кремния и оксида алюминия в растворе на процесс обогащения.

Для этого в щелочной раствор 150 г/дм^3 $Na_2O_к$ вводилось различное количество силиката и алюмината натрия. Затем снима-

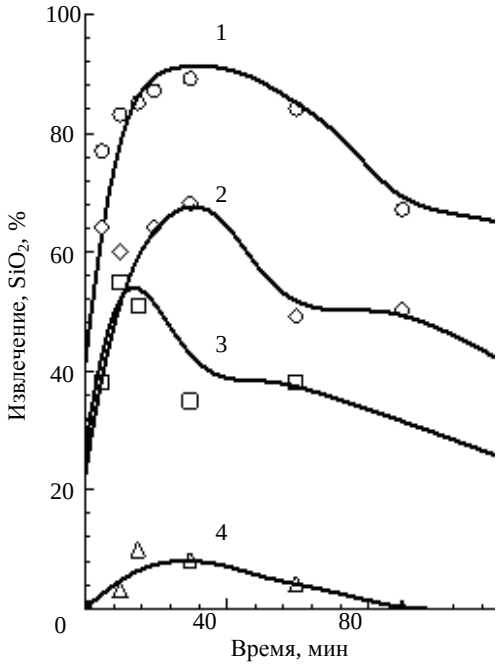


Рис. 1. Влияние состава раствора на обескремнивание боксита

1 – чистый щелочной раствор; 2 – 3,7 г/дм^3 Al_2O_3; 3 – 3,5 г/дм^3 SiO_2; 4 – 11,8 г/дм^3 SiO_2

лись кинетические характеристики процесса обескремнивания боксита. В аналогичных условиях проводилось обогащение на чистом щелочном растворе (рис.1, 2).

Незначительное начальное содержание в щелочном растворе 3,7 г/дм^3 Al_2O_3 или 3,5 г/дм^3 SiO_2, вызывает резкое снижение извлечения из боксита диоксида кремния. Наличие 11,8 г/дм^3 SiO_2 практически полностью останавливает процесс обогащения.

Если начальное содержание в растворе диоксида кремния снижает степень обескремнивания боксита, а характер изменения извлечения и концентрации SiO_2 во времени остаются прежними, то при начальном содержании в растворе оксида алюминия наблюдается сокращение времени выхода на максимальное извлечение SiO_2 из боксита в раствор. Эти изменения объясняются ускорением кристаллизации гидроалюмосиликата натрия (ГАСН). Следовательно, для наиболее полного извлечения диоксида кремния боксита в раствор необходимо на стадии регенерации кремнещелочного раствора проводить глубокую очистку раствора.

Исследованием системы Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O в областях по концентрациям, близким для алюминатных растворов, применительно к технологии производства глинозема занимались очень подробно многие авторы [3]. Для высокомодульных аналогичных растворов эта система подробно

а *б*

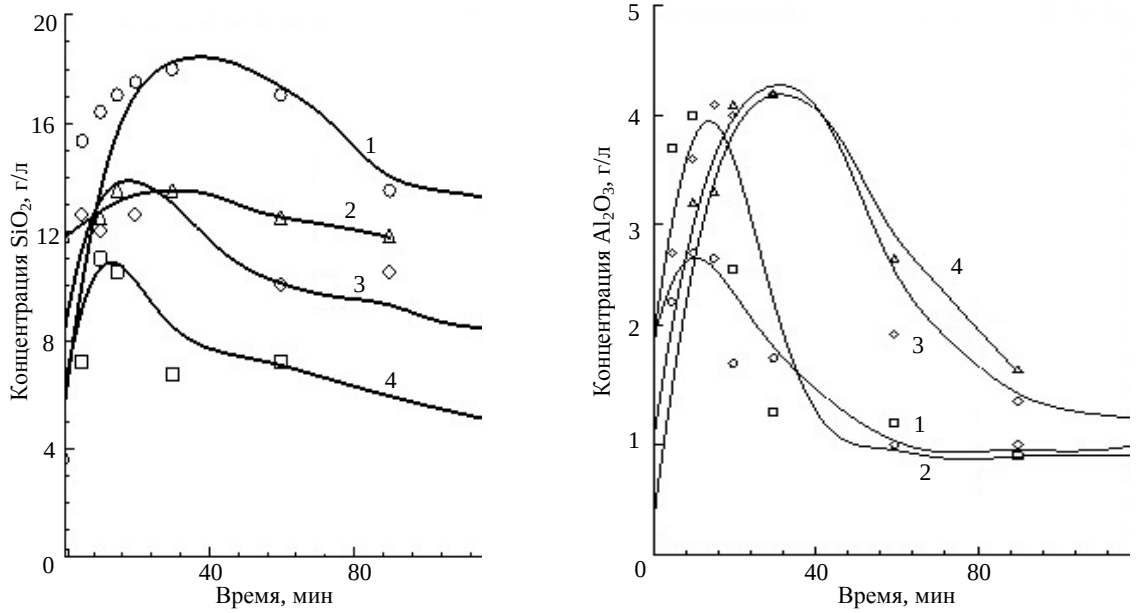


Рис.2. Изменение концентрации в растворе SiO_2 (*а*) и Al_2O_3 (*б*) в процессе обогащения

1 – чистый щелочной раствор; 2 – 3,7 г/дм^3 Al_2O_3; 3,4 – 3,5 и 11,8 г/дм^3 SiO_2 соответственно

изучена в работах В.М. Сизякова. Учитывая своеобразие растворов, получающихся в результате химического обогащения бокситов (повышенное содержание щелочи, малое содержание диоксида кремния и еще меньшее содержание оксида алюминия), возникла необходимость в исследовании их поведения.

Кремниевый модуль изучаемых растворов изменялся от 0,55 до 0,15. Такие растворы не изучены и отличаются своеобразным поведением.

Для приготовления синтетических растворов использовали одноводную кремниевую кислоту, гидроксид натрия и промышленный гидроксид алюминия. Ранее выполненными работами было установлено, что для достижения равновесия в подобных системах при температуре 25 °С достаточно 120 ч. С учетом сокращения времени достижения равновесия при повышении температуры были запланированы следующие экспозиции, различное время выдержки которых определялось исходя из минимальной экспозиции и запаса, необходимого для уверенности в завершенности протекающих процессов: 25 °С – 168 ч; 50 °С – 128 ч; 70 °С – 100 ч.

Автоклавы из нержавеющей стали (объем 75 $см^3$) заполнялись на 2/3 своего объема растворами, закреплялись на крестовине воздушного термостата и в процессе выдержки вращались «через голову» со скорость $n = 15$ об/мин. Автоматическое поддержание температуры в воздушном термостате осуществлялось с точностью ±0,1 °С.

После окончания опыта содержимое автоклавов разделялось центрифугированием. Жидкая фаза анализировалась на содержание $Na_2O_к$, Al_2O_3 и SiO_2. Твердая фаза промывалась декантацией холодной водой в количестве 3:1 по отношению к твердой фазе, затем этиловым спиртом при таком же соотношении и обезвоживалась при 100 °С в сушильном шкафу. Выбор промывной жидкости, гарантирующей неизменность твердой фазы, был сделан на основании работ В.М.Сизякова.

Анализ полученных результатов подтверждает ранее высказанное предположение о том, что первая стадия обескремнивания протекает с образованием ГАСН состава, близкого к формуле $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1{,}7SiO_2 \cdot 2H_2O$, что подтверждается составами как жидких, так и твердых фаз (табл.1).

Таблица 1

Состав равновесных растворов и устойчивых твердых фаз

Состав раствора (г/$дм^3$) и его кремниевый модуль								Твердая фаза
исходный				равновесный				SiO_2/Al_2O_3
$Na_2O_к$	Al_2O_3	SiO_2	µSi	$Na_2O_к$	Al_2O_3	SiO_2	µSi	
Температура 25 °С								
151,2	3,74	7,60	0,49	150,6	0,47	3,27	0,14	1,03
				152,3	0,52	3,18	0,16	0,88
				150,9	0,25	3,89	0,06	–
				151,7	0,74	3,91	0,20	1,21
				151,4	1,25	4,21	0,30	–
				150,8	1,03	4,38	0,24	0,83
Температура 50 °С								
151,1	2,56	7,81	0,33	150,8	0,71	4,87	0,14	–
				152,2	0,51	5,62	0,09	0,93
				151,1	0,37	5,35	0,07	0,98
				152,1	0,89	4,93	0,18	1,32
				151,6	0,89	5,61	0,16	–
				152,4	1,02	6,13	0,17	1,24
Температура 70 °С								
155,3	2,07	7,92	0,26	154,6	0,87	5,44	0,16	1,09
				155,5	0,61	4,40	0,14	1,47
				156,3	0,52	5,53	0,09	–
				154,7	0,76	6,07	0,12	0,85
				153,8	0,42	5,73	0,07	1,02
				153,7	0,86	5,61	0,15	1,07

Осадки исследовались на рентгеновской установке ДРОН-0,5 с использованием отфильтрованного излучения. Для всех проб были записаны дифрактограммы в интервале изменения угла 2θ Брега от 3 до 90 град. Расшифровка дифрактограмм позволила установить, что во всех трех сериях опытов основной состав твердой фазы представлен гидроалюмосиликатом натрия, а расчет межплоскостных расстояний показал наличие, по крайней мере, ГАСН двух типов: содалита в виде основной массы и канкренита. Количественная сторона отражается по соотношению интенсивностей рефлексов: 0,630; 0,470 и 0,323 нм. Поскольку интенсивность рефлексов 0,630 нм значительно больше, чем интенсивность двух других, то содалитовый тип ГАСНа преобладает в исследуемых пробах. Причем это увеличение прослеживается от первой серии опытов к

третьей. Эти данные подтверждены и кристаллооптическим анализом.

В предлагаемых схемах и способах химического обогащения бокситов [4] из полученного кремнещелочного раствора введением извести регенерируется щелочь и выделяется метасиликат кальция, который нашел применение в таких отраслях промышленности, как лакокрасочная, резинотехническая, химическая, машиностроительная и др. [5].

Вместе с тем, как было установлено, в зависимости от типа боксита и температуры предварительного обжига эти растворы содержат от 1 до 10 г/дм^3 Al_2O_3. Безвозвратные потери этого глинозема со шламом метасиликата кальция весьма существенны.

Разрабатываемый способ предусматривает регенерацию не только щелочи, но и выделение глинозема. Извлечение глинозема из силикатно-щелочного раствора осуществляется осаждением ГАСН с последующей переработкой полученного осадка.

Для извлечения глинозема и регенерации щелочи силикатно-щелочной раствор подвергали двухстадийному обескремниванию. На первой стадии из раствора выделялся ГАСН, на второй – метасиликат кальция.

Растворы для регенерации получали путем выщелачивания обожженного боксита щелочными растворами. Помимо «свежих» растворов, полученных непосредственно после выщелачивания, использовались растворы, полученные после нескольких циклов выщелачивания и регенерации, а также синтетические растворы, приготовленные с различной концентрацией оксида алюминия и диоксида кремния.

Экспериментально проверялись различные варианты регенерации кремнещелочного раствора: без ввода извести; с вводом извести в одну или в две стадии; при изменяющейся дозировке извести на моль диоксида кремния раствора. Для интенсификации процесса регенерация проводилась при 105 °С, что позволило максимально поднять температуру процесса без применения автоклавной технологии.

Кинетические характеристики осаждения ГАСН из раствора показали, что основная масса оксида алюминия выделяется из раствора за первые 3 ч (табл.2). Концентрация диоксида кремния в растворе понижается пропорционально осаждению ГАСН.

Таблица 2

Изменение состава раствора в процессе осаждения ГАСН

Экспозиция, ч	Содержание в растворе			
	SiO_2		Al_2O_3	
	г/дм^3	%	г/дм^3	%
0	12,10	100,0	1,72	100,0
1	10,50	86,8	0,71	41,4
2	10,00	82,6	0,62	36,0
3	9,80	81,0	0,44	25,6
4	9,50	78,5	0,43	25,0
5	9,40	77,7	0,43	25,0
6	9,40	77,7	0,43	25,0

При этом было замечено, что в присутствии взвеси тонких фракций обожженного боксита обескремнивание раствора в виде осаждающегося ГАСН происходит быстрее.

На второй стадии регенерации существенное влияние оказывает мольное отношение оксида кальция, дозируемой извести к диоксиду кремния обескремниваемого раствора (рис.3).

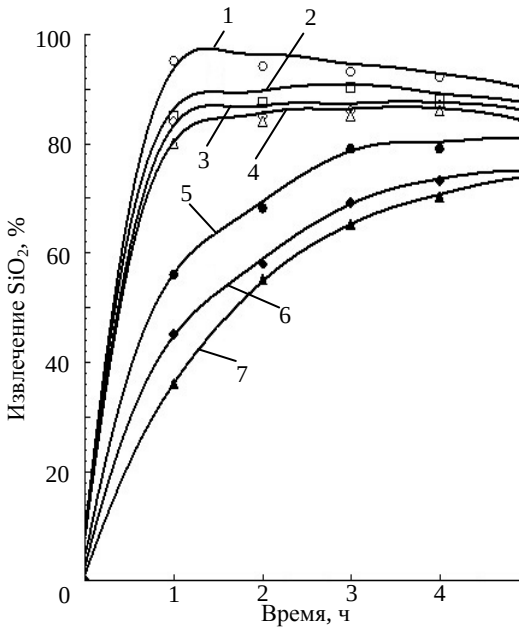


Рис.3. Зависимость степени обескремнивания раствора от отношения $CaO:SiO_2$ (моль)

1 – 15:1; 2 – 10:1; 3 -5:1; 4 – 2:1; 5 – 1,3:1; 6 – 1,2:1; 7 – 1,1:1

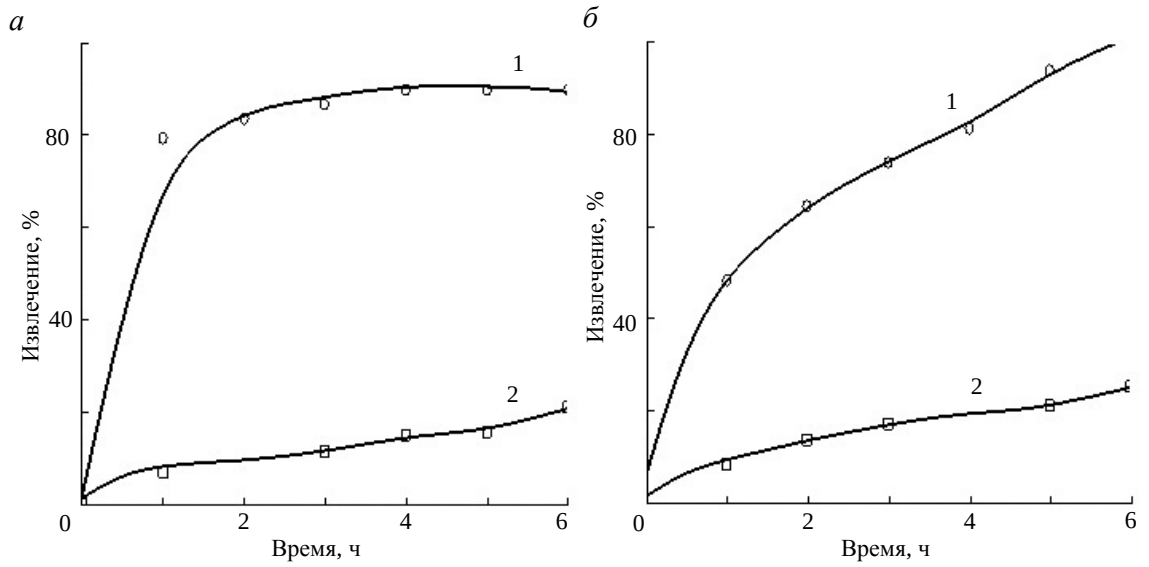


Рис.4. Извлечение из раствора SiO_2 (1) и Al_2O_3 (2): *а* – одноразовая добавка; *б* – дробная добавка

Увеличение мольного отношения $CaO:SiO_2$ от 1 до 15 весьма существенно увеличивает скорость извлечения диоксида кремния из раствора, г/дм^3: 150 – $Na_2O_к$; 12,1 – SiO_2; 1,72 – Al_2O_3. Однако с увеличением продолжительности до 5 ч глубина обескремнивания изменяется незначительно: 75-90 %. Характерно, что значительное влияние на скорость процесса оказывает увеличение дозировки до $CaO:SiO_2$ = 2:1 включительно.

Рентгеноструктурный анализ показал, что при дозировке извести в пределах $CaO:SiO_2$ = 1:1-2:1 твердая фаза состоит из α-$2CaO\cdot SiO_2$, кальцита, арагонита и ГАСН, содержание которого уменьшается по мере увеличения дозировки извести. При дозировке 15:1 содержание α-$2CaO\cdot SiO_2$ и кальцита остается постоянным, но вместо арагонита в большом количестве появляется гидроксид кальция.

Из табл.2 следует, что за 3-4 ч первой стадии обескремнивания можно выделить в ГАСН более 75 % оксида алюминия, а затем, после разделения фаз, добавкой извести осадить диоксид кремния.

Дробная добавка извести (в начале 80 % и через 3 ч 20 %) по сравнению с единовременной при одинаковой суммарной дозировке $CaO:SiO_2$=1,3:1 позволяет глубже провести обескремнивание растворов (рис.4).

Для более детального изучения влияния различных факторов на процесс осаждения ГАСН в растворах, полученных после обескремнивания обожженных бокситов, изучалось влияние температуры. При 90 °С процесс регенерации идет только в течение первого часа (табл.3), далее происходит затухание.

Таблица 3

Степень регенерации кремнещелочного раствора

Экспозиция, ч	Содержание в растворе, г/дм^3				Осаждение из раствора, %	
	SiO_2	Al_2O_3	$Na_2O_к$	$Na_2O_{уг}$	SiO_2	Al_2O_3
Температура 90 °С						
0	11,0	2,30	136,4	6,2	–	–
1	7,40	1,50	133,3	6,2	30,90	34,80
2	7,60	1,60	133,3	6,2	30,90	30,40
3	7,65	1,50	133,3	6,2	30,40	34,80
4	7,62	1,50	133,3	6,2	30,70	34,80
Температура 105 °С						
0	6,45	3,36	122,4	6,2	–	–
1	5,70	2,66	139,5	6,2	9,52	19,15
2	5,90	2,24	114,7	6,2	6,35	31,91
3	5,20	2,19	144,2	6,2	17,46	33,43
Температура 170 °С						
0	8,16	1,68	122,4	14,7	–	–
1	5,75	1,28	113,0	25,2	29,5	24,8
2	5,35	1,22	120,9	17,8	33,2	27,4
3	5,15	1,30	120,9	14,7	36,9	22,6

Процесс регенерации при сравнительно низкой температуре протекает не более чем на 30-35 %, поэтому далее его проводили при температуре 105 °С. Как и в предыдущем случае для обескремнивания брался чистый отфильтрованный раствор,

но концентрации оксида алюминия и диоксида кремния менялись в сторону увеличения содержания оксида алюминия и уменьшения диоксида кремния, так как было выдвинуто предположение о положительном влиянии увеличения концентрации оксида алюминия на процесс осаждения ГАСН.

Положительного результата получить не удалось, что можно объяснить отсутствием центров кристаллизации, возможно, повлияло изменение состава раствора.

Следующий процесс регенерации был проведен при 170 °С, т.е. в условиях, аналогичных промышленному процессу обескремнивания алюминатных растворов.

Увеличение температуры не дало желаемых результатов. В этих условиях наблюдается растворение ГАСН и после некоторого снижения содержания оксида алюминия в растворе в течение 1 ч начинается его возрастание. Это свидетельствует о том, что поведение кремнещелочных растворов отлично от поведения алюминатных и регенерация их не аналогична процессу обескремнивания промышленных растворов.

Так как полученные данные не удовлетворяют требованиям регенерации, то дальнейшие исследования проводились с введением добавок.

Известно, что повышенное содержание $Na_2O_{уг}$ способствует обескремниванию растворов. С другой стороны, введением соды возможно компенсировать потери щелочи в оборотном растворе за счет каустификации ее на второй стадии регенерации одновременно с выделением из раствора силиката кальция. Присутствие же ее в щелочном растворе не влияет на показатели процесса обескремнивания боксита (табл.4).

Заметного улучшения показателей обескремнивания не наблюдалось и далее исследовалось влияние свежеосажденного гидроалюмосиликата натрия (табл.5).

При температуре 105 °С были получены данные, аналогичные результатам, приведенным в табл.2, которые вполне удовлетворяют необходимой степени регенерации кремнещелочного раствора на первой стадии.

Таблица 4

Регенерации кремнещелочного раствора с внесением карбонатов при 90 °С

Экспозиция, ч	Содержание в растворе, г/дм^3				Осаждение из раствора, %	
	SiO_2	Al_2O_3	$Na_2O_к$	$Na_2O_{уг}$	SiO_2	Al_2O_3
0	9,50	1,89	134,8	4,7	–	–
1	8,70	1,61	127,1	15,5	8,4	14,3
2	8,30	1,48	124,0	24,8	12,6	21,7
3	8,00	1,38	120,1	28,1	15,8	27,0
4	7,60	1,20	113,9	38,0	20,0	36,5

Таблица 5

Степень регенерации кремнещелочного раствора при введении ГАСН

Экспозиция, ч	Содержание в растворе, г/дм^3				Осаждение из раствора, %	
	SiO_2	Al_2O_3	$Na_2O_к$	$Na_2O_{уг}$	SiO_2	Al_2O_3
Температура обескремнивания 105 ºС						
0	8,33	2,20	133,3	6,2	–	–
1	5,25	0,97	114,7	4,7	37,0	56,0
2	5,38	0,97	111,6	3,1	35,4	56,0
3	5,13	0,71	116,3	3,1	38,4	67,7
4	5,00	0,66	113,2	3,1	40,0	70,0
Температура обескремнивания 170 ºС						
0	8,00	1,63	136,4	3,1	–	–
1	6,38	0,95	128,6	3,8	20,2	41,6
2	5,95	1,11	127,9	3,9	25,9	31,8
3	5,98	1,40	129,4	3,1	25,3	14,1

Помимо регенерации кремнещелочных растворов, необходима компенсация потерь щелочи, происходящая как за счет механического уноса, так и за счет потерь с гидроалюмосиликатом натрия.

Одним из путей компенсации щелочи может быть ввод оборотного алюминатного раствора в процесс регенерации щелочного раствора (табл.6).

Таблица 6

Степень регенерации кремнещелочного раствора при введении 10 % оборотного раствора

Экспозиция, ч	Содержание в растворе, г/дм^3				Извлечение из раствора, %
	SiO_2	Al_2O_3	$Na_2O_к$	$Na_2O_{уг}$	SiO_2
Температура 90 ºС					
0	10,50	2,68	136,8	5,9	–
1	6,60	5,36	130,2	12,4	37,1
2	5,60	4,16	127,1	12,4	46,6
3	4,40	3,06	133,3	8,0	58,1
4	3,60	2,50	130,2	9,3	65,6

Окончание табл.6

Экспозиция, ч	Содержание в растворе, г/дм^3				Извлечение из раствора, %
	SiO_2	SiO_2	$Na_2O_к$	$Na_2O_{уг}$	SiO_2
Температура 105 ºС					
0	6,45	3,36	122,4	–	–
1	4,40	4,73	145,7	–	31,8
2	3,50	2,28	120,9	–	45,7
3	3,60	3,51	147,3	–	44,2
Температура 170 ºС					
0	9,50	1,65	136,4	3,1	–
1	2,35	4,44	142,6	4,5	75,2
2	2,30	4,58	131,7	4,0	75,8
3	2,38	4,52	133,3	3,1	75,0

С повышением температуры процесс осаждения диоксида кремния из кремнещелочного раствора осуществляется достаточно интенсивно, однако остаточная концентрация оксида алюминия в растворе велика. Это вызывает сомнение в целесообразности подобного пути компенсации щелочи. Аналогично можно сказать и о замене оксида кальция на второй стадии регенерации трехкальциевым алюминатом. Предварительные эксперименты показали, что при одинаковой дозировке оксида кальция и трехкальциевого алюмината (в пересчете на оксид кальция) степень обескремнивания во втором случае ниже.

Выводы

За 3 ч первой стадии регенерации кремнещелочного раствора до 75 % оксида алюминия осаждается в виде ГАСН. На второй стадии дробной добавкой извести выделяется диоксид кремния и, что особенно важно, оксид алюминия соосаждается лишь частично – 25 % или не более 6,5 % от содержания в растворе, поступающем на регенерацию.

Таким образом, недоизвлечение глинозема из боксита за счет безвозвратных потерь на стадии регенерации составит менее 0,2 %, а остаточное содержание 0,33 г/дм^3 Al_2O_3 и 0,15 г/дм^3 SiO_2 в щелочном растворе после двухстадийной регенерации вполне удовлетворит условиям химического обогащения бокситов.

Осаждаемая эффективность при реализации технологии регенерации оборотного щелочного раствора при химическом кондиционировании бокситов за счет сокращения расхода каустика составит 150 млн руб. для глиноземного завода мощностью 1 млн т глинозема в год.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.с.176871 СССР, МКИ^3 С 01 F 7/06. Способ переработки высокожелезистых и высококремнистых бокситов / Н.И.Еремин. 1965. Бюл. № 24.

2. А.с.574915 СССР, МКИ^3 С 01 F 7/06. Способ получения глинозема / Н.И.Еремин, А.Н.Наумчик, О.А.Дубовиков и др. № 2350342/02; Заявл.22.04.76.

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

4. *Паукер В.И.* Обескремнивание бокситов / В.И.Паукер, В.И.Зубарев, Г.Г.Гончаров // Химическая технология минерального сырья. М., 1977.

5. Применение метасиликата в народном хозяйстве / Т.Г.Манвелян, Г.О.Григорян, С.А.Газарян и др. // Химия и технология глинозема. Ереван, 1964.

REFERENCES

1. A.s.176871 USSR. MKI C 01 F 7/06. Method for processing high-iron and high-silicon bauxite / N.I.Eremin. 1965. Bul № 24.

2. A.s.574915 574915 USSR. MKI C 01 F 7/06. A method of producing alumina. / N.I.Eremin, A.N.Naumchik, O.A.Dubovikov. N 2350342/02; Appl. 22.04.76.

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

4. *Pauker V.I.* Desiliconization bauxite / V.I.Pauker, V.I.Zubarev, G.G.Goncharov // Chemical Technology of mineral raw materials. Moscow, 1977.

5. The use of metasilicate in the national economy / T.G.Manvelyan, G.O.Grigoryan, S.A.Ghazarian et al. // Chemistry and Technology of alumina. Yerevan, 1964.