УДК: 615.322:547.913

С.В.БУДОН, *первый Вице-президент АО «Алюминий Казахстана», bsv@aok.enrc.com*
А.Т.ИБРАГИМОВ, *президент АО «Алюминий Казахстана», paz@aok.enrc.com*
О.И.МИХАЙЛОВА, *зам. начальника, paz@aok.enrc.com*
Научно-исследовательский центр АО «Алюминий Казахстана»
В.В.МЕДВЕДЕВ, *канд. техн. наук, гл. инженер, office@alkorus.ru*
ООО «Алюминиевая компания «АЛКОРУС»

S.V.BUDON, *first Vice-President of «Aluminium of Kazakhstan» JSC, bsv@aok.enrc.com*
A.T.IBRAGIMOV, *president of «Aluminium of Kazakhstan» JSC, paz@aok.enrc.com*
O.I.MIKHAILOVA, *deputy head, paz@aok.enrc.com*
Research & Discovery Centre of «Aluminium of Kazakhstan» JSC
V.V.MEDVEDEV, *PhD in eng. sc., chief engineer, office@alkorus.ru*
Alumina production, «ALCORUS» Co Ltd

ГИДРОХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА КРАСНЫХ ШЛАМОВ АО «АЛЮМИНИЙ КАЗАХСТАНА»

Изучено влияние режимных параметров (продолжительность, температура, дозировка извести, концентрация каустической щелочи, отношение Ж:Т пульпы на извлечение полезных компонентов: глинозема и щелочи) процесса автоклавного выщелачивания красного шлама высокомодульными щелочно-алюминатными растворами. В лабораторных условиях проверено поведение гидрогранатовых шламов в процессах сгущения, промывки, фильтрации. Проведены исследования и выбраны оптимальные параметры процессов конверсии каустического модуля растворов. Выбран оптимальный вариант технологической схемы гидрохимической ветви применительно к переработке красных шламов АО «Алюминий Казахстана».

Ключевые слова: красный шлам, щелочно-алюминатный раствор, автоклавное выщелачивание, синтез гидрогранатов.

HYDROCHEMICAL PROCESSING OF RED SLUDGE «ALUMINIUM OF KAZAKHSTAN» JSC

The impact of operating conditions of red sludge autoclave leaching with high-modulus alkali-aluminate solutions such as duration, temperature, limestone dosing rate, caustic alkali concentration, and pulp liquid-to-solid ratio on extraction of valuable components: alumina and alkali has been explored. The behavior of hydrogarnet sludge during thickening, washing and filtration has been checked under laboratory conditions. Researches were held and optimum parameters of solutions' caustic module conversion have been chosen. The optimum alternative of process chart of hydrochemical branch as applied to red sludge processing at «Aluminium of Kazakhstan» JSC has been chosen.

Key words: red sludge, alkali-aluminate solution, autoclave leaching, hydrogarnet synthesis.

В технологическом цикле производства глинозема АО «Алюминий Казахстана» переработка байеровского красного шлама производится по способу спекания с содой и известняком. Спекание шламовых шихт связано с большими затратами энергоресурсов и сопровождается значительными выбросами пыли и газов в атмосферу. Замена технологии спекания на гидрохимическую переработку красного шлама позволит существенным образом изменить производственную и экологическую ситуацию.

Исследования взаимодействий в сложной шестикомпонентной системе $Na_2O–Al_2O_3–Fe_2O_3–CaO–SiO_2–H_2O$ показали преимущественное образование железистых гидрогранатов при определенных концентрационных и температурных условиях разложения алюмосиликатов в щелочно-алюминатных растворах [1-5], что представляет термодинамическую основу гидрохимической переработки сырья сложного химико-минералогического состава, включая красные шламы. При наличии достаточного количества реакционного железа в красном шламе образующаяся гидрогранатовая фаза отвечает следующей стехиометрии: $3CaO·Fe_2O_3·2SiO_2·2H_2O$. Это соединение не содержит в своем составе Al_2O_3 и обеспечивает минимальные потери глинозема, которые в существенной степени определяют эффективность гидрохимической переработки красного шлама в последовательной схеме Байер-спекание. Взаимодействие компонентов красного шлама со щелочью в области высоких температур может быть представлено следующей суммарной стехиометрией:

$$Na_2O·Al_2O_3·2SiO_2·nH_2O + 3CaO + Fe_2O_3·mH_2O + NaOH = 2NaAl(OH)_4 + NaOH + nH_2O + 3CaO·Fe_2O_3·2SiO_2·2H_2O.$$

При недостатке Fe_2O_3 в красном шламе кремнезем, оставшийся несвязанным в железистый гидрогранат, вызывает потери Al_2O_3 в составе алюминиевого гидрограната $3CaO·Al_2O_3·SiO_2·2H_2O$, переходящего в отвальный шлам. В связи с этим определение оптимальных условий автоклавного выщелачивания красного шлама байеровской ветви является одним из определяющих факторов эффективности его переработки. Поиск оптимальных условий автоклавного вскрытия красного шлама выполнялся в лабораторных условиях с использованием классического метода Гаусса – Зейделя, который вполне допустим для узких интервалов варьирования факторов при отсутствии их совместного влияния на параметр оптимизации. В качестве технологически значимых параметров автоклавного выщелачивания красного шлама были приняты температура и продолжительность процесса, а также дозировка извести, концентрация каустической щелочи в растворе и массовое отношение жидкой и твердой фаз в исходной пульпе.

Дозировка извести проводилась в виде известкового молока с концентрацией CaO активного 200-225 г/л из расчета связывания всего количества Fe_2O_3 в железистый гидрогранат, а остатка SiO_2 в $3CaO·Al_2O_3·SiO_2·2H_2O$. Смесь красного шлама и известкового молока подвергалась взаимодействию с высокомодульным щелочно-алюминатным раствором, имеющим каустический модуль не менее 15. Для этого использовался лабораторный автоклав высокого давления объемом 450 мл.

Последовательность отработки оптимальных условий автоклавного выщелачивания красного шлама представлена на рис.1-5. По результатам исследования температурного режима (рис.1), дальнейшие опыты выполнялись при температуре 280 °С. При этом была установлена зависимость извлечения Al_2O_3 от молярного отношения CaO/SiO_2, для которой наблюдается максимум в интервале значений 2,0-2,5 (рис.2). Это позволило рекомендовать молярное отношение CaO/SiO_2 на уровне 2,0-

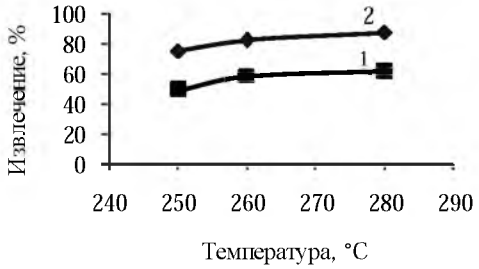


Рис. 1. Влияние температуры на извлечение глинозема (1) и щелочи (2)

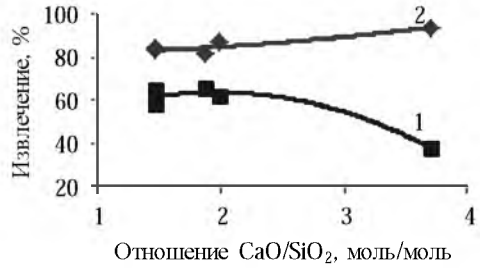


Рис.2. Влияние дозировки извести на извлечение глинозема (1) и щелочи (2)

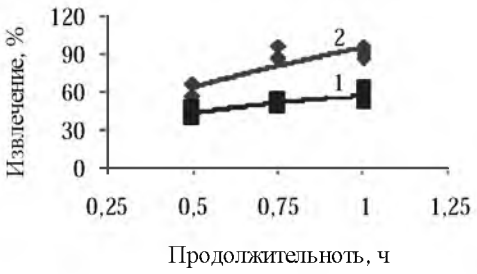


Рис.3. Влияние продолжительности выщелачивания на извлечение глинозема (1) и щелочи (2)

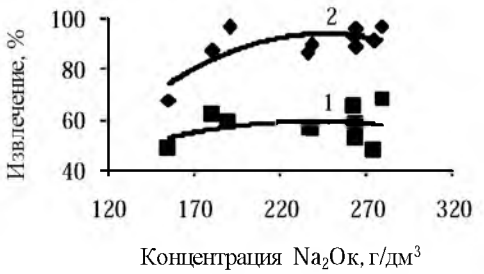


Рис.4. Влияние концентрации каустической щелочи жидкой фазы на извлечение глинозема (1) и щелочи (2)

2,5 при проведении дальнейших исследований. Продолжительность выщелачивания 0,5-1,0 ч являлась существенным фактором вскрытия красного шлама. Это позволило увеличить извлечение полезных компонентов примерно на 30 % по сравнению с ранее достигнутым уровнем (рис.3).

На рис.4 приведена зависимость извлечения компонентов красного шлама от начальной концентрации каустической щелочи в высокомодульном растворе, что позволяет обосновать использование растворов с концентрацией $Na_2O_к$ не менее 190 г/л. С учетом значительного разбавления пульпы в промышленных автоклавах конденсатом водяного пара оптимальная концентрация исходного раствора должна составлять около 260 г/л. Результаты, приведенные на рис.5, позволяют рекомендовать оптимальное массовое соотношение твердой и жидкой фазы на уровне 4-6 единиц.

Таким образом, в результате проведенных лабораторных исследований были установлены условия автоклавного выщелачивания красного шлама, обеспечивающие достижение максимальных показателей по извлечению полезных компонентов на уровне 93-96 % для Na_2O и 62-65 % для Al_2O_3.

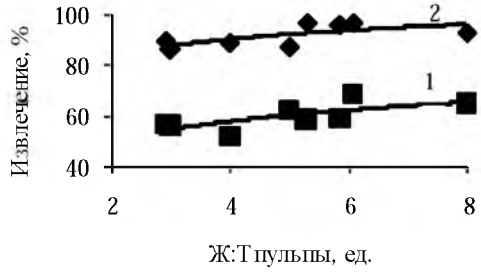


Рис.5. Влияние отношения Ж:Т смеси на извлечение глинозема (1) и щелочи (2)

Дальнейшее улучшение показателей процесса может быть связано с обеспечением условий преимущественной кристаллизации железистых гидрогранатов при введении активизирующих добавок.

Выбор эффективного метода разделения продуктов автоклавного выщелачивания красного шлама выполнялся по результатам сгущения и фильтрации пульп при содержании твердого на уровне 180 г/л. Сгущение пульпы при температуре 95 °С, как без флокулянта, так и с его введением при дозировке 70 г/т твердого (Алклар-600), показало низкую скорость отстаивания твердой фазы: 0,036-0,039 м/ч. Фильтрация автоклавной пульпы производилась по схеме с трехстадийной промывкой и соответствующей промежуточной репульпацией при температуре пульпы 90 °С (табл.1).

Таблица 1

Результаты фильтрации и промывки гидрогранатового шлама

Номер стадии	Ж:Т в пульпе, ед.	Концентрация $Na_2O_к$, г/л	Влажность осадка, %	Выход фильтрата, %	Содержание твердого в фильтрате, г/л	Производительность, кг/(м^2·ч)
Головная фильтрация	–	197	30	–	–	140
1-я промывка	2,6	46	42,6	84	0,4	186
2-я промывка	2,9	13	42,3	86	1,3	302
3-я промывка	2,8	4	41,4	84	1	210

Для увеличения выхода фильтрата и сокращения удельного расхода горячей воды на 1 т шлама предпочтительнее использовать фильтр-прессы, позволяющие снизить влагу в отвальном шламе до 10-15 % и

уменьшить расход промывной воды. В этом случае также исчезает необходимость в технологической операции контрольной фильтрации растворов.

Дальнейшая переработка полученного фильтрата с$\alpha_к$ = 9-11 может выполняться путем кристаллизации гидроалюмината натрия ($NaAlO_2 \cdot nH_2O$) или трехкальциевого гидроалюмината ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$). Результаты кристаллизации гидроалюмината натрия при температуре процесса 45 °С и его продолжительности 12 ч с учетом упарки растворов до уровня 500 г/л приведены в табл.2. При этих параметрах ведения процесса степень осаждения Al_2O_3 составляет 60 %.

Таблица 2

Результаты кристаллизации гидроалюмината натрия

Номер опыта	Состав алюминатного раствора до и после осаждения гидроалюмината натрия				Дозировка оборотного раствора ветви Байера, %
	Концентрация $Na_2O_к$, г/л		Каустический модуль		
	Исходный раствор	Конечный раствор	Исходный раствор	Конечный раствор	
1	172	513	9,3	13,4	0
2	234	498	9,2	12	0
3	233	523	7,8	15,1	9
4	276	504	9,6	26	0
5	282	525	8,5	17,6	8

Таблица 3

Результаты синтеза трехкальциевого гидроалюмината

Номер опыта	Температура процесса, °С	Дозировка известкового молока	Каустический модуль раствора	
			Исходный	Конечный
1	85	Однократная, 100 %	11,7	20,8
2	85	Двукратная по 50 %	11,7	20,1
3	95	Однократная, 100 %	11,1	21,4
4	95	Двукратная по 50 %	10,1	31,1

Синтез трехкальциевого гидроалюмината выполнялся путем обработки фильтрата известковым молоком в течение 2 ч при температуре 85-95 °С для различных условий дозировки реагента (табл.3). Полученные результаты показали осаждение оксида алюминия от 45 до 67 % с получением высокомодульных алюминатных растворов, пригодных для последующего использования на стадии выщелачивания красного шлама.

Выполненные исследования позволяют обосновать выбор условий гидрохимической переработки красного шлама, обеспечивающих достижение высоких показателей по извлечению Na_2O и Al_2O_3, а также наметить контуры последующих технологических операций, что имеет принципиальное значение для создания экологически безопасной схемы переработки низкокачественных бокситов АО «Алюминий Казахстана» и в профильных предприятиях России.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гидрогранатовая технология переработки бокситового сырья как современная альтернатива способу Байер-спекание / В.В.Медведев, С.Н.Ахмедов, В.М.Сизяков, В.П.Ланкин, А.И.Киселев // Цветные металлы. 2003. № 11. С.58-62.

2. *Ни Л.П.* Переработка высокожелезистых бокситов / Л.П.Ни, М.М.Гольдман, Т.В.Соленко. М., 1979. 102 с.

3. *Пономарев В.Д.* Химия и технология глинозема. Т.1. Алма-Ата, 1973. 391 с.

4. Производство глинозема / А.И.Лайнер, Н.И.Еремин, Ю.А.Лайнер, И.З.Певзнер. М., 1978. 344 с.

5. *Сажин В.С.* Новые гидрохимические способы комплексной переработки алюмосиликатов и высококремнистых бокситов. М., 1988. 216 с.

REFERENCES

1. *Medvedev V.V., Akhmedov S.N., Sizyakov V.M., Lankin V.P., Kiselev A.I.* Hydrogarnet technology of bauxites processing as an alternative to Bayer-sintering technology // Nonferrous metals. 2003. N 11. P.58-62.

2. *Ni L.P., Goldman M.M., Solenko T.V.* Processing of bauxites with high content of iron. Moscow, 1979. 102 p.

3. *Ponomarev V.D.* Chemistry and technology of alumina. Vol.1. Alma-Ata, 1973. 391 p.

4. *Layner A.I., Yeryemin N.I., Layner Y.A., Pevzner I.Z.* Alumina production. Moscow, 1978. 344 p.

5. *Sazhin V.S.* New hydrochemical methods of complex processing of aluminium silicates and high-silicon bauxites. Moscow, 1988. 216 p.