УДК 669.712.09

И.Н.БЕЛОГЛАЗОВ, *д-р техн. наук, профессор*
О.А.ДУБОВИКОВ, *канд. техн. наук, доцент, ptpe_spmi@bk.ru*
Г.И.ШВАЧКО, *вед. инженер, ptpe_spmi@bk.ru*
Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург
Г.Н. КЛИМЕНТЕНОК, *канд. техн. наук, вед. научный сотрудник*
ИТЦ РУСАЛ, Санкт-Петербург

I.N.BELOGLAZOV, *Dr. in eng. sc., professor*
O.A.DUBOVIKOV, *PhD in eng. sc., associate professor, ptpe_spmi@bk.ru*
G.I.SHVACHKO, *leading engineer, ptpe_spmi@bk.ru*
National Mineral Resources University (Mining University), Saint Petersburg
G.N.KLIMENTENOK, *PhD in eng. sc., leading expert*
Rusal Co, Saint Petersburg

ВЛИЯНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА НА ПРОЦЕСС ТЕРМОХИМИЧЕСКОГО ОБОГАЩЕНИЯ БОКСИТОВ СЕВЕРНОЙ ОНЕГИ

Анализ показывает резкое обострение проблемы восполнения запасов на добывающих предприятиях страны. Доля активных запасов от количества разведанных на сегодняшний день бокситов составляет 60-68 %. Обеспеченность разведанными запасами бокситов достигла критически низкого уровня, а стратегический резерв на действующих месторождениях является недостаточным. Положение усугубляется отсутствием новых горно-добывающих мощностей и свертыванием геолого-разведочных работ. В то же время подготовка ресурсной базы в объемах, рентабельных для промышленного освоения, требует 10-15 лет с концентрацией значительных средств. К сожалению, в России нет и качественных бокситов, на переработке которых строится мировая глиноземная промышленность. Одним из вариантов решения этой проблемы является вовлечение в сферу производства глинозема по способу Байера низкокачественных бокситов с предварительным термохимическим кондиционированием. Несмотря на высокие энергозатраты, обжиг позволяет кондиционировать бокситовое сырье по целому ряду технологически вредных примесей, таких как органика, сульфидная сера, карбонаты, а последующая обработка оборотными щелочными растворами повысить кремниевый модуль бокситового концентрата. На примере высококремнистых хромсодержащих бокситов Северо-Онежского месторождения показана положительная роль обжига при их переработке и возможность многократного повышения кремниевого модуля бокситового концентрата, успешно перерабатываемого по способу Байера. Лабораторные исследования подтверждены опытно-промышленными испытаниями.

Ключевые слова: бокситы, обжиг бокситов, кондиционирование, хромсодержащие минералы, обескремнивание, бокситовый концентрат, выщелачивание по способу Байера.

THE INFLUENCE OF MINERALOGICAL COMPOSITION FEATURES ON SEVEROONEZHSK BAUXITE THERMOCHEMICAL ENRICHMENT

The analysis shows a sharp aggravation of resource replenishment problem on the mining enterprises of the country. The share explored to date active bauxite stocks is 60-68 %. Provision of proven bauxite reserves has reached a critically low level, and a strategic reserve for existing fields is insufficient. The situation is aggravated by the lack of new mining facilities and the discontinuance of exploration. While the resource base preparation in the volume, cost-

effective for industrial development, requires 10-15 years with a concentration of significant resources. Unfortunately, in Russia there is no high quality bauxite, which is global alumina industry based on. One solution to this problem is to engage in the Bayer process production the low-quality bauxite with thermochemical pre-conditioning. Despite high energy costs, calcinations condition allows bauxite materials for a variety of technologically harmful contaminants such as organics, sulfide sulfur, carbonates, and post-treatment circulating alkaline solutions to improve the silicon module of bauxite concentrate. On the example of high-silicon chromium Severoonezhsk bauxite shows the positive role of calcinations in their processing and increase the possibility of multiple silicon module of bauxite ore, successfully processed by the Bayer method. Laboratory tests confirmed by the experimental-industrial tests.

Key words: bauxite, bauxite calcinations conditioning, chromium-containing minerals, desilication , bauxite concentrate, Bayer liquors leaching.

За последнее время в технологии извлечения глинозема из бокситов никаких принципиальных способов не появилось. Из щелочных способов применяются способ Байера, способ спекания и комбинированный способ Байер-спекание. Способ Байера требует меньших затрат и экономически более выгоден, но более требователен к сырью. Он годится лишь для переработки высококачественных бокситов с низким содержанием кремнезема и в настоящее время около 90-95 % производимого в мире глинозема получают из бокситов этим способом. По прогнозам к 2015 г. производство алюминия достигнет более 55 млн т, что потребует уже 124 млн т глинозема и 342 млн т боксита [11].

Развитие глиноземной промышленности России должно и будет ориентироваться на собственные источники сырья, существенно отличающиеся по основным характеристикам от тех, на которых развивалась и развивается мировая глиноземная промышленность [2]. А это значит, что во все возрастающем объеме станут вовлекаться в производство низкокачественные бокситы месторождений Среднего Тимана и Северной Онеги.

При переработке бокситов Северной Онеги способом спекания уже сейчас наблюдаются сбои, связанные с недостаточным качеством спеков и окислением хрома в процессе спекания с последующим загрязнением его соединениями технологических растворов, воздуха и красного шлама. Это вполне закономерно, так как при спекании трехкомпонентных бокситовой и хромитовой шихт реализуется один и тот же обжиг при температуре 1200 °С [9, 10].

Предложенная и разработанная в Горном университете схема переработки низкокачественных бокситов с предварительным обжигом и химическим обескремниванием обожженного боксита щелочным раствором с целью получения концентрата, пригодного для переработки способом Байера, является универсальной и проверена для моно- и тригидратных бокситов различных месторождений [1-4]. Однако бокситы Северной Онеги резко отличаются от других низкокачественных бокситов малым содержанием оксидов железа и повышенным содержанием соединений хрома. В связи с этим кондиционирование таких бокситов требует уточнения вопросов, связанных с режимом обжига.

В работе использовалась проба бемит-каолинитовых бокситов Иксинского месторождения Северной Онеги следующего состава, % (по массе): ППП – 17,94; Al_2O_3 – 51,16; SiO_2 – 18,0; Fe_2O_3 – 4,71; Cr_2O_3 – 0,58; CaO – 1,06; MgO – 0,8. Кремниевый модуль μ_{Si}=2,84. Алюминийсодержащие минералы представлены бемитом (34,5 % от массы боксита) и гиббситом (14,0 %), кремнийсодержащие – в основном каолинитом (38,6 %), железосодержащие – гематитом (примерно 7 %), хром – хромитом.

Анализ дифрактограммы (рис.1) исходной пробы боксита позволил уточнить его минеральный состав: бемит, гиббсит, каолинит, гидрослюда, хлорит или монтмориллонит (возможно Cr – монтмориллонит), смешаннослоистая структура типа гидрослюда – монтмориллонит, гипс, анатаз. Минералы даны в порядке убывания их содержания.

Из хромсодержащих минералов присутствует хромшпинелид с отражением

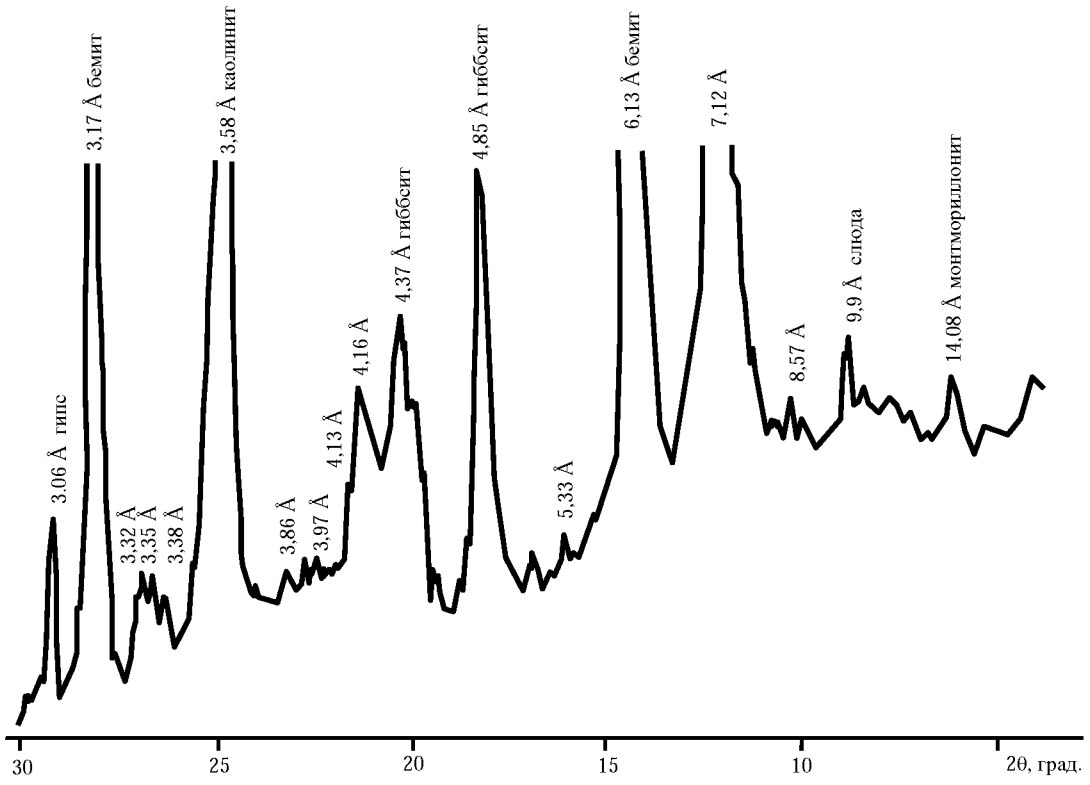


Рис.1. Дифрактограмма бокситов Иксинского месторождения

d = 2,06Å, других хромсодержащих минералов при этом не наблюдается. Можно предположить, что в результате гипергенеза и метаморфических изменений сформировался рентгеноаморфный хромсодержащий продукт. Нельзя отрицать и образование твердых псевдорастворов [5], когда в виде механической тонкодисперсной примеси хромшпинелиды входят в состав ряда минералов. В работе [10] приведены результаты содержания оксида хрома в минералах:

Минерал	Cr_2O_3, % (по массе)	Минерал	Cr_2O_3, % (по массе)
Бемит	0,259-0,676	Гематит	0,444-3,423
Гиббсит	0,108-0,212	Магнетит ...	0,389-0,985
Каолинит ...	до 0,483	Хромит	59,449-63,248
Гетит	0,608-1,024		

Для получения обожженного материала и физико-химических исследований процесса обжига применялась установка, состоящая из электропечи с силитовыми нагревателями и автоматического программного регулятора температуры. Печь позволяла производить обжиг в окислительной, нейтральной или восстановительной атмосфере.

Используемый программный регулятор температуры осуществлял подъем, стабилизацию и снижение температуры по заранее установленному графику. Отклонение точности воспроизведения заданного температурного режима не превышало 2 %.

Навеска материала помещалась в платиновый тигель со специальной крышкой, который подвешивался на платиновой цепочке внутри алундовой трубки. Для создания требуемой атмосферы снизу вход в трубку закрывался откидной крышкой-клапаном со штуцером, через который подавался соответствующий газ. Устройство с электромагнитным приводом позволяло открывать крышку с резиновым уплотнением. Сверху трубка закрывалась пробкой из шамота. Для подвески тигля и выхода избытка газа, продуваемого через трубку, предназначено отверстие в крышке.

Верхний конец платиновой цепочки прикреплялся к коромыслу торсионных весов, являющихся составной частью датчика измерения массы навески в процессе обжига. При изменении веса навески коромысло

Таблица 1

Характеристика обожженного боксита

Температура обжига, °С	Фазовый состав
950	Каолинит разложился и присутствует в виде аморфных фаз; γ- и θ- формы глинозема с преобладанием γ; следы образующегося муллита; кремнезем представлен кварцем, образующимся при разложении алюмосиликатов
1000	γ-, δ- и θ- глинозем с укрупнением кристаллов γ-модификации; увеличение содержания муллита; наряду с кварцем кремнезем представлен α-кристобалитом
1050	Преобразование γ-, δ- и θ- форм глинозема в корунд при увеличении содержания муллита
1100	Глинозем представлен α-модификацией, резко возрастает количество и совершенство кристаллов кристобалита и муллита
1200	α- Al_2O_3, муллит, β-кристобалит

весов отклонялось и своим флажком перекрывало луч света, падающий от осветителя на фотосопротивление. Сигнал разбаланса, снимаемый с фотосопротивления, через усилитель подавался на исполнительный двигатель, кинематически связанный с осью весов. После отработки двигателем сигнала разбаланса система возвращалась в равновесие за счет закручивания пружины торсионных весов. Ось, закручивающая пружину, жестко связана с реохордом и с него снимался потенциал, пропорциональный углу закручивания и, следовательно, изменению массы навески. Запись показаний (координаты масса – время) производилась автоматически электронным потенциометром КСП-4.

При необходимости стабилизации продукта, полученного в результате обжига материала, продукт сбрасывался в закалочную ванну, заполненную «сухим льдом».

Эксплуатация печной установки показала, что точность поддержания температурного режима составляет ±5 °С.

Фазовый состав исходного боксита (рис.1), а также продуктов его обжига, исследовался кристаллооптическим методом и на рентгеновской установке ДРОН-0,5 (рис.2, табл.1).

Таким образом, обжиг бокситов, содержащих гиббсит, бемит, каолинит, хлорит, приводит к структурным изменениям всех кремнезем- и глиноземсодержащих минералов. Эти изменения способствуют более рациональному вскрытию боксита на стадии химического обогащения. Однако наблюдается образование α-модификации оксида алюминия, трудновскрываемого даже при повышенной температуре.

Обожженный материал подвергался исследованию. Прежде всего, определялся химический состав и его качество, которое оценивалось по степени перехода в щелочной раствор диоксида кремния и оксида алюминия.

Выщелачивание материала проводилось в реторте емкостью 1500 $дм^3$ с фторопластовым протекторным слоем, исключающим влияние материала реторты на процесс выщелачивания. Стабилизация температуры осуществлялась погружением реторты в водяной термостат. Контакт реакционной массы с атмосферой через обратный холодильник исключал испарение жидкой фазы и, следовательно, изменение концентрации щелочного раствора. Перемешивание осуществлялось пропеллерной мешалкой. Кинетика протекания реакции контролировалась периодическим отбором проб через водоохлаждаемый, для закалки, пробоотборник в полиэтиленовые кюветы. Пульпа в кюветах разделялась центрифугированием на жидкую анализируемую и твердую фазу, которая после промывки декантацией подвергалась полному силикатному анализу.

Однако растворение диоксида кремния и оксида алюминия в щелочных растворах сопровождается кристаллизацией ГАСН, на которую в свою очередь влияют технологические параметры: температура и продолжительность обжига, температура и продолжительность обескремнивания, состав раствора, отношение Ж:Т, интенсивность перемешивания и многие другие факторы. Все это вносит неопределенность в установлении условий обжига, при которых происходит

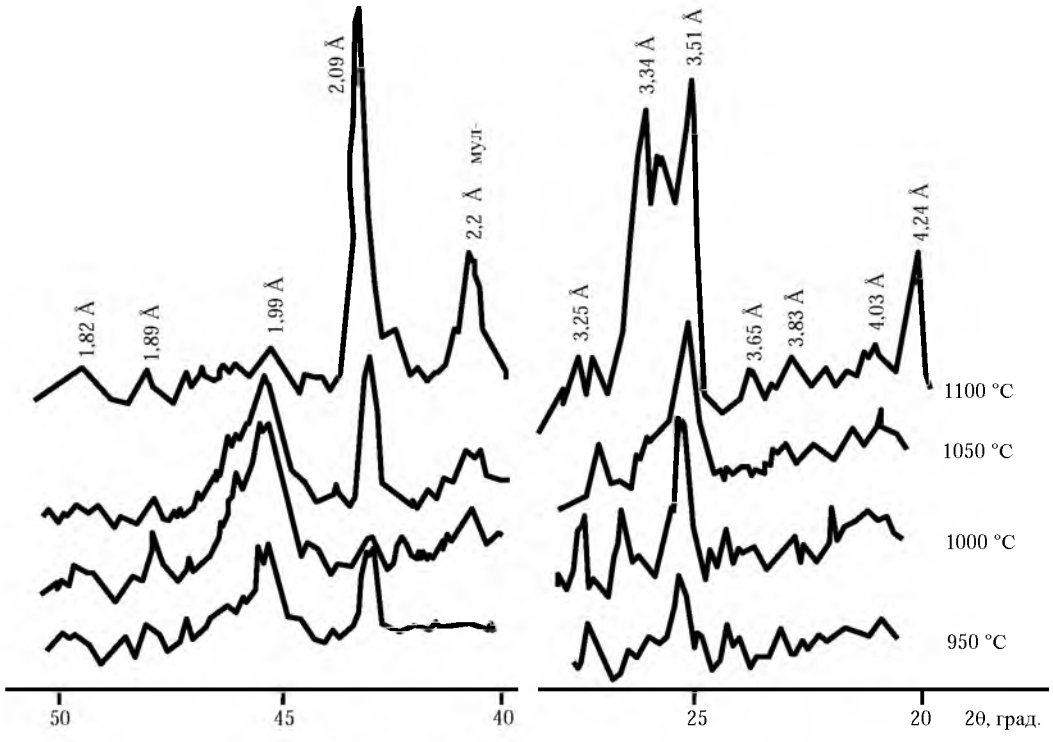


Рис.2. Дифрактограммы боксита Северной Онеги, обожженного при различной температуре

Таблица 2

Вскрываемость при температуре 245 °С исходного и обожженного бокситов

Обжиг, °С	Содержание в красном шламе, % (по массе)					Извлечение Al_2O_3, %		
	ППП	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	Na_2O	Теория	Практика	% от теоретического
Нет	9,7	29,6	22,5	6,4	15,8	64,8 при μ_{Si}=2,84	62,7	96,8
950	11,4	27,4	24,9	5,3	15,8		60,3	93,1
1000	7,7	33,2	25,3	6,4	17,8		62,3	96,1
1050	10,9	35,2	22,4	5,5	19,8		51,1	78,9

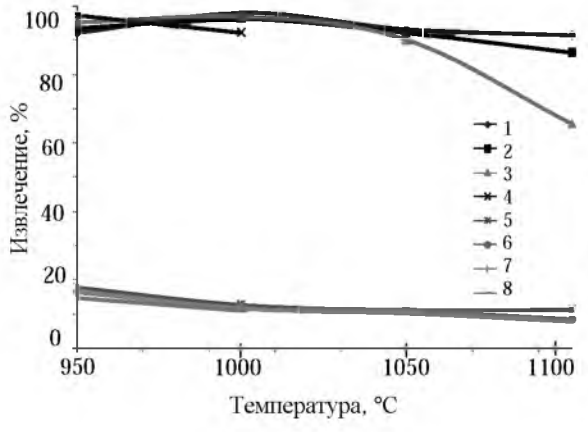


Рис.3. Зависимость извлечения в раствор SiO_2 (1-4) и Al_2O_3 (5-8) от температуры обжига и времени выдержки
1, 5 – нет; 2, 6 – 1 ч; 3, 7 – 2 ч и 4, 8 – 3 ч

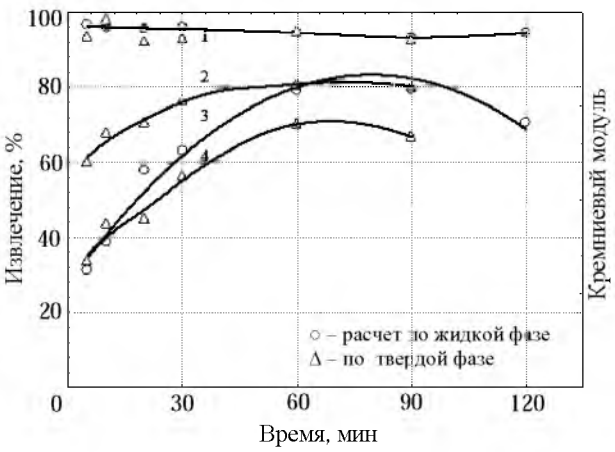


Рис.4. Кинетика обескремнивания боксита. Извлечение в концентрат Al_2O_3 (1) и в раствор SiO_2 (2, 3); 4 – кремниевый модуль μ_{Si} концентрата

образование максимального количества химически активной формы диоксида кремния при удовлетворительной пассивации оксида алюминия. Процесс кристаллизации ГАСН можно устранить, если концентрации оксидов будут ниже равновесных концентраций. Ранее нами было показано [11], что остаточное содержание SiO_2 в щелочном растворе после первой стадии регенерации порядка 1,5 г/дм^3. Для этого в процессе обескремнивания, при условии полного перехода диоксида кремния боксита в раствор, необходимо было поддерживать соотношение между жидкой и твердой фазой Ж:Т = 130:1.

Результаты обескремнивания (рис.3) обожженного боксита, нагретым до 95 °С раствором 150 г/дм^3 $Na_2O_к$, свидетельствуют о том, что изменение времени выдержки обжига при 1000 °С боксита от 0 до 2 ч оказывает незначительное влияние на извлечение диоксида кремния и практически не оказывает влияния на извлечение оксида алюминия.

Увеличение времени выдержки при 950 °С способствует увеличению извлечения диоксида кремния в раствор, но при этом наблюдается падение извлечения для температуры 1100 °С. Относительно оксида алюминия прослеживается плавное снижение извлечения при увеличении температуры обжига и времени выдержки.

В районе 975 °С независимо от продолжительности времени выдержки извлечение SiO_2 в раствор составляет ~ 95 %, а наибольшее извлечение приходится на боксит обожженный при 1000 °С:

Время выдержки, ч	Нет	1 ч	2 ч	3 ч
Извлечение, %	98,03	96,36	96,92	91,91
μ_{Si} концентрата	127,9	69,4	82,7	31,8

Для проверки пассивации оксида алюминия в процессе обжига исходный и обожженный боксит подвергался выщелачиванию в автоклавных условиях (табл.2).

Таким образом, оптимальной для данного боксита температурой обжига является 1000 °С.

Дальнейшие исследования были направлены на изучение процесса обескремнивания обожженного при 1000 °С боксита при соотношении Ж:Т=20:1. Такое соотношение объясняется технологической целесообразностью. Снижение соотношения приводит к увеличению содержания в растворе диоксида кремния и оксида алюминия, что не позволяет повысить кремниевый модуль концентрата из-за метастабильности кремнещелочного раствора, содержащего более 10 г/дм^3 SiO_2 в присутствии 3-4 г/дм^3 Al_2O_3. Предварительный технико-экономический расчет по предлагаемому варианту показал, что увеличение Ж:Т незначительно повышает затраты на проведение процесса разделения фаз, а увеличение кремниевого модуля концентрата повышает экономичность всего технологического процесса.

На рис.4 приведены зависимости изменения кремниевого модуля концентрата и извлечения из боксита соответственно в концентрат Al_2O_3 и SiO_2 в раствор при концентрации щелочного раствора 150 г/дм^3 $Na_2O_к$.

Концентрат (μ_{Si}=14), полученный из обожженного боксита, подвергался автоклавному выщелачиванию. Из полученных результатов (табл.3) следует, что теоретическое извлечение глинозема из бокситового концентрата возможно достичь при температуре 265-280 °С. Превышение извлечения

Таблица 3

Выщелачивание бокситового концентрата

Выщелачивание, °С	Содержание в красном шламе, %(по массе)					Состав алюминатного раствора, г/дм^3				% от теоретического
	ППП	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	Na_2O	$Na_2O_к$	Al_2O_3	SiO_2	$\alpha_к$	
245	8,3	25,1	19,6	14,8	10,0	290,6	251,2	7,63	1,90	80,0
245	11,4	22,9	21,1	14,4	11,4	286,7	251,2	6,08	1,88	83,0
265	11,3	21,8	19,2	7,3	12,6	282,2	216,4	3,53	2,10	99,1
265	12,3	22,1	19,2	7,1	13,8	265,6	193,1	3,47	2,20	100,9
280	12,3	22,2	13,6	7,1	13,8	271,2	224,1	3,52	1,99	98,3
280	12,0	20,7	14,0	8,0	13,0	293,3	232,3	3,64	2,08	102,3

свыше 100 % объясняется незавершенностью процесса обескремнивания алюминатного раствора, который в промышленных условиях завершается при сгущении красного шлама.

Выводы

Спекание трехкомпонентной шихты на основе хромсодержащих бокситов Северной Онеги, даже в присутствии восстановителя, не может полностью устранить окисление хрома до шестивалентной, водорастворимой формы, что неизбежно влечет за собой загрязнение окружающей среды.

Наиболее рационально организовать переработку такого типа боксита возможно по способу Байера с предварительным термохимическим кондиционированием. При этом решается не только экологическая проблема токсического воздействия соединений хрома на окружающую среду, но и возможность из боксита с $\mu_{Si} < 3$ получить бокситовый концентрат с модулем выше 10, успешно перерабатываемый на глинозем по способу Байера.

На основании лабораторных исследований были проведены полупромышленные испытания. В опытно-промышленной печи при температуре 975-1025 °С была обожжена партия боксита массой 30 т. Обескремниванием обожженного боксита ($\mu_{Si} = 2,84$) щелочным раствором при Ж:Т = 10:1 был получен концентрат с модулем 8,3. Автоклавное выщелачивание бокситового концентрата подтвердило возможность получения теоретически возможного извлечения глинозема.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.с. 574915 СССР. МКИ[3] С01 F7/06. Способ получения глинозема / Н.И.Еремин, А.Н.Наумчик, И.З.Певзнер и др. № 2350342/02; Заявл. 22.04.76.

2. А.с. 704018 СССР. МКИ[3] С01 F7/06. Способ получения глинозема из боксита / Н.И.Еремин, А.Н.Наумчик, О.А.Дубовиков и др. № 2618560/22-02; Заявл. 19.05.78.

3. А.с. 816077 СССР. МКИ[3] С01 F7/06. Способ переработки моногидратных бокситов на глинозем / А.Н. Наумчик, О.А. Дубовиков, Н.И. Еремин и др. №2834996/22-02; Заявл. 06.11.79.

4. А.с. 1340033 СССР. МКИ[3] С 01 F 7/06. Способ получения глинозема из боксита / О.А.Дубовиков, А.Н.Наумчик, Г.И.Швачко и др. № 3976174; Заявл. 18.11.85.

5. *Бетехтин А.Г.* Курс минералогии. М., 1961. 539 с.

6. *Дубовиков О.А.* Регенерация оборотного раствора в процессе термохимического обогащения боксита / О.А.Дубовиков, А.Н.Наумчик, Г.И.Швачко // Цветная металлургия. 1986. № 1. С.125-127.

7. Научные исследования и опыт проектирования в металлургии легких металлов / Под ред. Н.А.Калужского. М., 1981. 160 с.

8. *Синьков Л.С.* Минералого-технологические исследования Северо-Онежских бокситов с целью повышения комплексности их использования: Автореф. дис. … канд. техн. наук / Санкт-Петербургский горный институт. 1997. 20 с.

9. Химическая энциклопедия / Под ред. Н.С.Зефирова. М., 1998. Т.5. С.610-611.

10. Экологические аспекты изобретений / Н.Г.Рыбальский, О.Л.Жакетова, А.Е.Ульянова. М., 1989. Ч.1. 450 с.

11. Russian reform rears an aluminium gigant // Volynets Artem. Mining J. 2008. N 19. P.16-18.

REFERENCES

1. A.s. 574915 USSR. MKI[3] S01 F7/06. The method of the alumina production / N.I.Eremin, A.N.Naumchic, I.Z.Pevsner et al. N 2350342/02; Subm. 22.04.76.

2. A.s. 704018 USSR. MKI[3] S01 F7/06. The method of the alumina production out of bauxite / N.I.Eremin, A.N.Naumchic, O.A.Dubovikov. N 2618560/22-02; Subm. 19.05.78.

3. A.s. 816077 USSR. MKI[3] S 01 F 7/06. The method of alumina production out of monohydarate baxite / A.N.Naumchik, O.A.Dubovikov, N.I.Eremin et al. N 2834996/22-02; Subm. 06.11.79.

4. A.s. 1340033 USSR. MKI[3] S01 F7/06. The method of the alumina production out of bauxite / O.A.Dubovikov, A.N.Naumchic, G.I.Schvachko. N3976174; Subm. 18.11.85.

5. *Betehtin A.G.* Mineralogy. Moscow, 1961. 539 p.

6. *Dubovikov O.A., Naumchik A.N., Shvachko G.I.* Regeneration of the spent liquor in the process of thermochemical benification of boxite / O.A.Dubovikov, A.N.Naumchik, G.I.Shvachko // Nonferrous metals. 1986. N 1. P.125-127.

7. Nauchnye issledovanija i opyt proektirovanija v metallurgii ljogkih metallov / N.A.Kaluzhskij. Moscow, 1981. 160 p.

8. *Sinkov L.S.* Mineral-technical investigation of the complex utilization of baxite from North Onega: the author summary of the master's thesis. Saint Petersburg State Mining Institute. 1997. 20 p.

9. Encyclopedia of chemistry / Ed. N.S.Zefirov. Moscow, 1998. Vol.5. P.610-611.

10. Ecological aspects of inventions / N.G.Rybal'skij. Moscow, 1989. Pt.1. 450 p.

11. Russian reform rears an aluminium gigant // Volynets Artem. Mining J. 2008. N 19. P.16-18.