УДК: 541.124.127: 66.081

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АКТИВИЗИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА СИНТЕЗ ЖЕЛЕЗИСТЫХ ГИДРОГРАНАТОВ

Изучено влияние активизирующих железистых добавок на извлечение глинозема и щелочи в процессе автоклавного выщелачивания красного шлама высокомодульными щелочно-алюминатными растворами в присутствии извести. Показана эффективность применения добавок, содержащих ферриты натрия и кальция при гидрохимической переработке красных шламов ветви Байера по гидрогранатовой технологии: увеличение извлечения глинозема на 5-8 %, возможность ведения процесса в области средних значений по температуре 240-260 °С и пониженных концентраций каустической щелочи до 200 г/дм^3.

***Ключевые слова*:** красный шлам, гидрогранатовая технология, активизирующие железистые добавки, клинкер, феррит натрия, феррит кальция, железистые пески.

RESEARCH OF ACTIVATING ADDITIVES INFLUENCE ON FERROUS HYDROGARNET SYNTHESIS

We have studied the influence of activating ferrous additives on alumina and alkali recovery during the process of red mud lixiviation in autoclaves with the use of high-modulus alkali-aluminate solutions and in the presence of lime. The effectiveness of usage of additives, containing sodium and calcium ferrites, during hydrochemical processing of red muds of Bayer process according to hydrogarnet technology, has been shown: increase in alumina recovery by 5-8 %, the possibility to conduct the process at average temperatures 240-260 °C and reduced concentrations of caustic alkali up to 200 g/dm^3.

***Key words*:** red mud, hydrogarnet technology, activating ferrous additives, clinker, sodium ferrites, calcium ferrites, iron sands.

Известной альтернативой используемому в настоящее время способу спекания красных шламов является гидрогранатовая технология, обладающая существенными экономическими и экологическими преимуществами*. Этот способ предусматривает разложение гидроалюмосиликата натрия (ГАСН), содержащегося в красном шламе, высокомодульным щелочно-алюминатным

* 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.

Hydrogranate technology of bauxites processing as an alternative to Bayer-sintering technology / V.V.Medvedev, S.N.Ahmedov, V.M.Sizyakov, V.P.Lankin, A.I.Kiselev // Nonferrous metals. 2003. № 11. P.58-62.

Таблица 1

Химический состав материалов

Материал	Состав твердых фаз, %					
	Na_2O	Al_2O_3	SiO_2	CaO	Fe_2O_3	Прочие
Красный шлам	11,5	22,2	20	1,1	32,6	12,6
Железистые пески	0,54	16,8	9,1	5,26	50,7	17,6
Натрий-ферритный клинкер	24,6	11,2	6,9	3,8	45,3	8,2
Кальций-ферритный клинкер	7,8	9,4	6,7	33,2	39,9	3,0

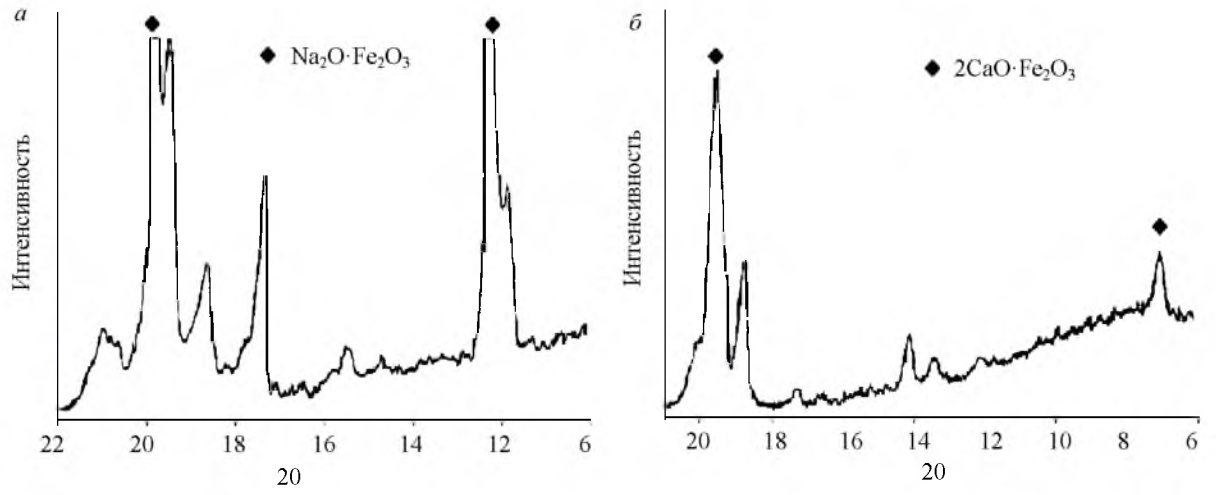


Рис.1. Дифрактограмма клинкера с ферритом натрия (*а*) и с ферритом кальция (*б*)

раствором в присутствии оксида кальция и активной железосодержащей твердой фазы. При этом необходимо использование растворов с концентрацией каустической щелочи 200-300 г/л и каустическим модулем около 30 единиц. Для эффективного протекания химических взаимодействий требуются высокотемпературные (280 °С) автоклавные условия и применение оптимальной дозировки указанных реагентов. Все это способствует синтезу преимущественно железистых гидрогранатов $3CaO{\cdot}Fe_2O_3{\cdot}2SiO_2{\cdot}2H_2O$ и достижению высоких показателей по извлечению полезных компонентов[**]. В то же время переработка бокситов с низким кремниевым модулем приводит к получению красных шламов с повышенным отношением SiO_2 к Fe_2O_3, что увеличивает расход извести. В таких условиях SiO_2 не связывается полностью в железистые гидрогранаты и развивается процесс образования алюминиевых гидрогранатов $3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}nSiO_2{\cdot}4H_2O$, который вызывает потери Al_2O_3 с отвальным шламом и снижает извлечение глинозема.

На кинетику массовой кристаллизации существенно влияют используемые затравочные материалы, среди которых предпочтительны материалы с параметрами кристаллической решетки, наиболее близкие к осаждаемой фазе. Это создает преимущества для направленного развития желаемого процесса в условиях множественного последовательно параллельного механизма химических взаимодействий. Таким образом, выбор затравки предпочтительного фазового состава или реагента для ее синтеза и определение условий применения этих материалов представляет собой важную технологическую задачу для оптимизации режима автоклавной переработки красных шламов.

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

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

Экспериментальное исследование процесса формирования железистых гидрогранатов проводилось в двух температурных интервалах: 150-190 °С для низкотемпературного выщелачивания и 240-260 °С для среднетемпературного выщелачивания. В качестве активизирующих железистых добавок использовали железистые пески, являющиеся продуктом обогащения бокситов, и спекательные клинкеры. По данным рентгенофазового анализа в составе железистых песков преимущественно содержится сидерит $FeCO_3$ и гематит Fe_2O_3, а железосодержащими компонентами клинкера являются феррит натрия $Na_2O \cdot Fe_2O_3$ (NF) и феррит кальция $2CaO \cdot Fe_2O_3$ (C_2F). Химический состав твердых фаз, полученный по результатам рентгеноспектрального анализа, приведен в табл.1.

Проба натрий-ферритного клинкера была синтезирована в лабораторных условиях путем спекания смеси железистых песков и кальцинированной соды при температуре 800-850 °С. Дифрактограмма образца (рис.1, *а*) позволяет установить присутствие альфа- и бета-форм феррита натрия в качестве основных фаз при незначительном количестве твердого раствора алюмината натрия в феррите натрия.

Пробу кальций-ферритного клинкера синтезировали путем спекания смеси кальцинированной соды, железистых песков и известняка при температуре 950 °С. Наличие кристаллического феррита кальция C_2F подтверждается характерными пиками на рентгенограмме для межплоскостных расстояний 0,266 и 0,734 нм (рис.1, *б*).

В случае низкотемпературного выщелачивания красного шлама без активирующих добавок невозможно достичь высоких показателей по извлечению Na_2O и Al_2O_3, которые составили соответственно 35-60 и 10-15 %. С добавкой феррита натрия эти показатели возросли до 70 и 35 %.

Дальнейшие исследования были проведены в режиме среднетемпературного выщелачивания красного шлама с использованием в качестве активизирующей добавки клинкеров, содержащих ферриты натрия и кальция. Дозировка клинкера определялась количеством Fe_2O_3 в его составе, в расчете на введение с клинкером 50 % Fe_2O_3 от содержания этого оксида в красном шламе. Полученные результаты (табл.2) позволяют установить влияние температурного фактора, дозировки извести и природы железистой добавки на ведущие показатели процесса. Наилучшие результаты были достигнуты в опыте № 8, что позволяет рассчитывать на развитие процесса образования железистых гидрогранатов. Результаты фазового анализа шлама, полученного в этом опыте, подтверждают присутствие железистого гидрограната в качестве основной фазы, а также наличие ограниченного количества алюминиевого гидрограната и гематита.

Результаты исследования свидетельствуют о существенном влиянии на показатели процесса всех опробованных технологических факторов. При этом температурный режим является одним из наиболее сложных параметров для реализации в производственных условиях. Поэтому, несмотря на его высокую значимость, в последующих исследованиях он был зафиксирован на нижнем уровне (240 °С) для среднетемпературного выщелачивания. В этих условиях исследовалось влияние дозировки извести и природы активирующей добавки. Полученные экспериментальные результаты приведены на рис.2. Характерной особенностью установленных зависимостей является наличие максимума извлечения Al_2O_3, что, по-видимому, отражает динамику развития кинетически конкурентных процессов осаждения железных и алюминиевых гидрогранатов (рис.2, *а*). При этом максимум соответствует наиболее полному образованию железистых гидрогранатов. Одновременно можно оценить эффективность применения активирующих добавок различной природы по сравнению с контрольным опытом и показать предпочтительность использования феррита натрия $Na_2O \cdot Fe_2O_3$ в качестве активирующей добавки.

Извлечение щелочи в широком интервале молярных отношений CaO/SiO_2 характеризуется линейной зависимостью и позволяет говорить о достижении высоких показателей по извлечению независимо от введения

Таблица 2

Результаты среднетемпературного синтеза гидрогранатового шлама

Добавка	Номер опыта	Температура синтеза, °С	Время экспозиции, ч	CaO/SiO_2, моль/моль	Извлечение, %	
					Al_2O_3	Na_2O
Без добавки	1	240	1,0	2,33	44,8	98,2
	2		1,5	2,25	40,6	95,0
	3	280	1,0	2,10	58,7	95,5
Натрий-ферритный клинкер	4		1,0	2,12	55,1	87,1
	5	240	1,5	2,07	57,4	91,1
Кальций-ферритный клинкер	6		1,0	3,28	38,7	98,0
	7		1,5	2,74	43,7	98,3
Натрий-ферритный клинкер	8	260	1,0	2,17	63,6	92,6
Кальций-ферритный клинкер	9		1,0	2,37	55,1	96,8

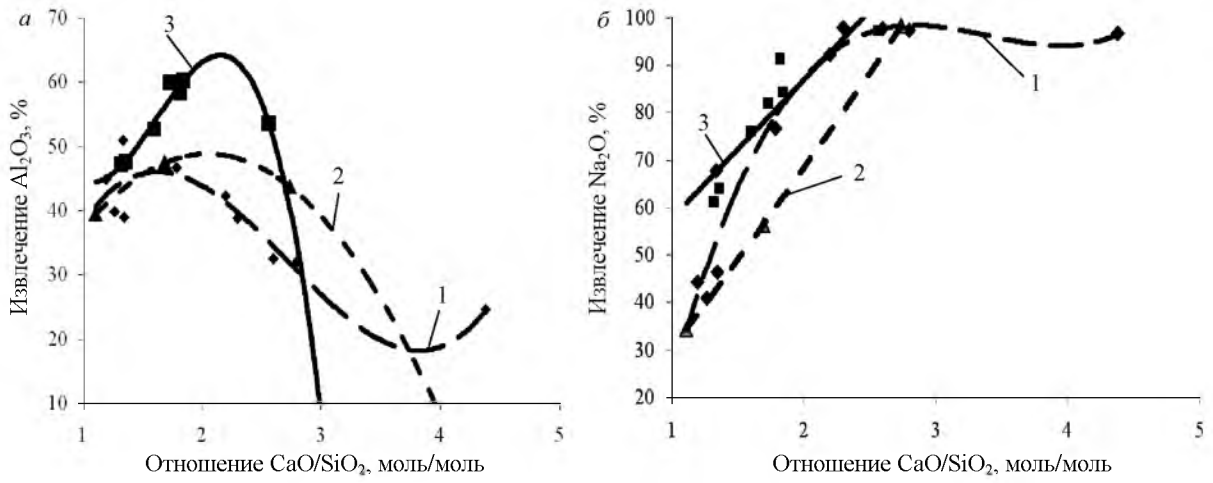


Рис.2. Зависимость извлечения Al_2O_3 (*а*) и Na_2O (*б*) в раствор от дозировки оксида кальция при среднетемпературном (240 °С) выщелачивании красного шлама в течение 1,5 ч

1 – без добавок; 2 – с добавкой феррита кальция; 3 – с добавкой феррита натрия

железистых добавок. При этом наибольшее извлечение щелочи из красного шлама в раствор достигается при дозировке извести из расчета CaO/SiO_2 около 2,5 единиц, что соответствует максимуму по извлечению оксида алюминия в данных условиях.

Таким образом, синтез железистых гидрогранатов с использованием активизирующих добавок позволяет увеличить извлечение глинозема на 5-8 %, снизить концентрацию высокомодульного алюминатного раствора и температуру процесса, и в конечном итоге, снизить расход пара на автоклавное выщелачивание красного шлама и упаривание растворов. В целом это создает возможность для безотходной переработки низкокачественных бокситов на глинозем и попутную продукцию по схеме Байер – гидрогранатовая технология за счет утилизации железистых песков и получения шламов, пригодных для использования в производстве строительных материалов.