УДК 669.712.054:532.73

О.А.ДУБОВИКОВ, *канд. техн. наук, доцент, (812)328-86-60*
Н.В.НИКОЛАЕВА, *канд. техн. наук, ассистент, (812)328-82-85*
Санкт-Петербургский государственный горный университет

O.A.DUBOVIKOV, *PhD in eng. sc., associate professor, (812)328-86-60*
N.V.NIKOLAEVA, *PhD in eng. sc., assistant (812)328-82-85*
Saint Petersburg State Mining University

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ БОКСИТОВ

Представлены результаты выщелачивания термоактивированных кремнийсодержащих минералов щелочесодержащими растворами. Показано, что при обескремнивании боксита наблюдается постепенное затормаживание растворения диоксида кремния и оксида алюминия за счет образования экранирующего слоя. Увеличение температур выщелачивания, обжига и кремневого модуля исходного боксита приводит к возрастанию коэффициента торможения.

***Ключевые слова*:** выщелачивание, термоактивация, бокситы, обескремнивание.

PROCESS STUDY OF CONDITIONING OF BAUXITES

Results of desalination thermoactivated siliceous minerals alkali-containing are presented by solutions. Testify that at desilication bauxite it is observed gradual braking dissolution of a dioxide of silicon and alumina oxide at the expense of formation of a shielding layer. The increase in temperatures desalination roasting and the silicon module of initial bauxite leads to increase of factor of braking.

***Key words*:** extraction, thermoactivation, bauxites, desiliconization.

Обескремниванием боксита, заключающемся в выщелачивании исходных или термоактивированных кремнийсодержащих минералов щелочесодержащими растворами, в отдельных случаях удается поднять кремневый модуль низкокачественного сырья в несколько раз и получить бокситовый концентрат, пригодный для переработки по способу Байера [2, 5]. Однако технология обескремнивания осложняется тем, что выщелачивание диоксида кремния и частичное растворение оксида алюминия в щелочном растворе сопровождается вторичным процессом – образованием гидроалюмосиликата натрия (ГАСН), осаждающимся на частицах твердой фазы. Создавая преграду для непосредственного контакта минералов боксита с раствором, он тем самым снижает степень обескремнивания боксита. Аналогичное тормозящее действие оказывает слой пористых остатков выщелачивания, сохраняющих скелетную структуру исходных бокситовых частиц. Соответственно нарастанию слоя и изменению его пористости растет влияние диффузионной составляющей скорости процесса, которая становится соизмеримой со скоростью химического взаимодействия. Затем с увеличением глубины взаимодействия боксита со щелочным раствором скорость начинает лимитироваться скоростью диффузии.

Для описания представленной модели химического кондиционирования бокситов были приняты следующие допущения и обозначения:

1) реагирующие со щелочным раствором компоненты равномерно распределены в общей массе боксита;

2) взаимодействие компонентов боксита с раствором происходит в толще твердой фазы, не нарушая ее структуры;

3) поверхность взаимодействия остается постоянной;

4) α, α_1, и α_2 – количество компонента соответственно в растворе, прореагировавшего с раствором и в образовавшемся ГАСНе (в долях единицы от содержания в исходном боксите);

5) τ – время взаимодействия, ч;

6) M и β – суммарная скорость реакции и коэффициент торможения в уравнении Дроздова – Ротиняна [1, 4];

7) A, B и C – коэффициенты полинома.

Математическое описание принятой модели кондиционирования бокситов может быть выведено из следующих концепций. Растворение оксидов алюминия и кремния бокситов только в начальной стадии определяется скоростью химической реакции, на это указывает энергия активации [3]. Затем растворение тормозится обволакивающим частицы слоем и, как показали проведенные нами исследования, с достаточной степенью точности описывается уравнением Дроздова – Ротиняна

$$\frac{1}{\tau}\ln\frac{1}{1-\alpha_1}-\beta\frac{\alpha_1}{\tau}=M. \qquad (1)$$

Кинетические кривые процесса кристаллизации ГАСНа имеют характерную *S*-образную форму, следовательно, процесс характеризуется автоускорением. Причиной автоускорения может быть протекание процесса в несколько последовательных стадий и автокатализ продуктом. При этом нельзя провести четкую границу между окончанием процесса зародышеобразования и началом процесса роста кристаллов, как это делается по флюктуационной теории. Поэтому по экспериментальным данным было подобрано уравнение в виде полинома, описывающее процесс кристаллизации ГАСНа,

$$\alpha_2=A(\tau-C)^{1/3}-B. \qquad (2)$$

В общем виде обескремнивание бокситов относится к последовательным реакциям. Изменение количества компонента в щелочном растворе имеет экстремальный характер:

$$\alpha=\alpha_1-\alpha_2. \qquad (3)$$

Максимальная концентрация компонента в растворе будет отвечать условию

$$\frac{d\alpha_1}{d\tau}=\frac{d\alpha_2}{d\tau}.$$

Поскольку прикладной интерес представляет извлечение диоксида кремния и оксида алюминия из боксита в раствор, то для определения оптимальной продолжительности обескремнивания и нахождения соответствующего ей извлечения компонента в раствор были проведены следующие преобразования. Из уравнений (1) и (2) следует

$$\frac{d\alpha_1}{d\tau}=\frac{M}{\frac{1}{1-\alpha_1}-\beta} \text{ и } \frac{d\alpha_2}{d\tau}=\frac{A}{(\tau-C)^{2/3}}.$$

Приравняем первые производные и решим относительно α_1:

$$\alpha_1=1-\frac{A}{3M(\tau_{max}-C)^{2/3}+A\beta}. \qquad (4)$$

Тогда максимальное извлечение компонента из боксита

$$\alpha_{max}=1-\frac{A}{3M(\tau_{max}-C)^{2/3}+A\beta}-$$
$$-A(\tau_{max}-C)^{1/3}-B, \qquad (5)$$

где τ_{max} соответствует моменту равенства скоростей

$$\frac{d\alpha_1}{d\tau}=\frac{d\alpha_2}{d\tau}.$$

Для численного определения τ_{max} выражение (4) подставим в уравнение (1) и, преобразовав, получим

$$\tau_{max}=\frac{1}{M}\left\{\beta\left[\frac{A}{3M(\tau_{max}-C)^{2/3}+A\beta}-1\right]-\right.$$
$$\left.-\ln\frac{A}{3M(\tau_{max}-C)^{2/3}+A\beta}\right\}. \qquad (6)$$

Таблица 1

Вещественный состав бокситов

Номер пробы	Содержание, %								Кремневый модуль μ_{Si}
	ППП	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	FeO	TiO_2	CaO	R_2O	
1	11,75	43,13	18,97	21,94	–	2,39	0,07	–	2,27
2	12,41	41,00	10,35	29,6	7,4	–	0,85	0,13	3,90
3	12,48	47,06	11,60	28,5	–	–	–	–	4,05
4	11,70	44,63	8,81	29,78	–	2,86	0,83	–	5,06
5	12,54	48,05	7,95	28,0	3,54	–	0,70	0,15	6,00

Таблица 2

Численные значения коэффициентов *A*, *B*, *C*, *M* и β

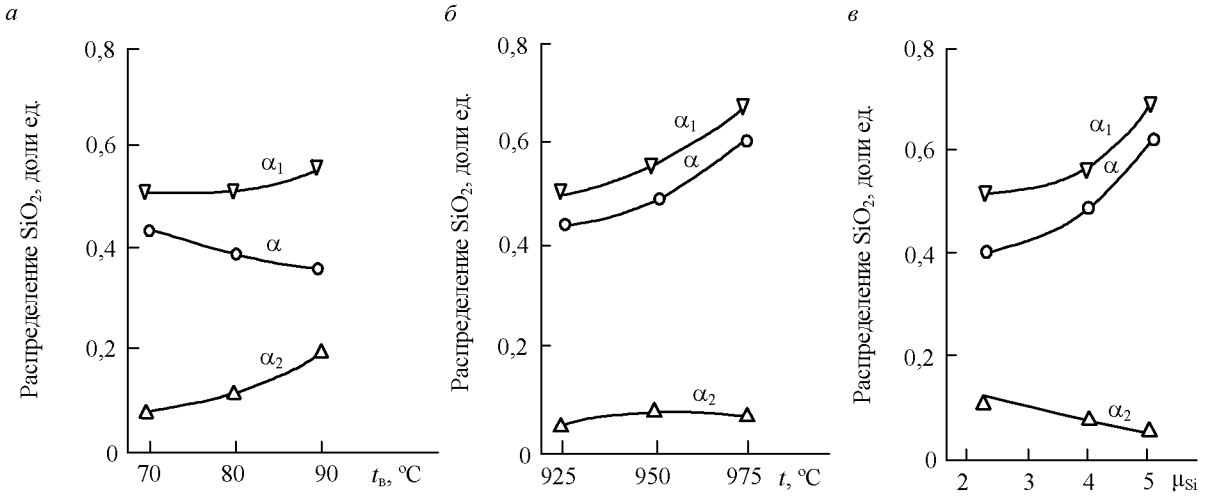
Боксит μ_{Si}	Температура, °С		$A \cdot 10^3$	$B \cdot 10^2$	C	$M \cdot 10^5$	β
	обжига	обескремнивания					
Диоксид кремния							
2,27	950	70	53,8	11,00	0,45	9000	1,345
2,27	950	80	139,3	22,00	0,79	6000	1,361
2,27	950	90	174,6	30,00	0,50	15000	1,401
4,05	925	80	74,3	11,00	1,02	3100	1,348
4,05	950	80	56,9	11,50	1,49	3100	1,405
4,05	975	80	62,0	12,00	2,50	4300	1,553
5,06	950	80	16,8	7,54	3,12	848	1,684
Оксид алюминия							
2,27	950	70	23,7	4,84	0,45	700	1,092
2,27	950	80	61,3	9,68	0,79	500	1,108
2,27	950	90	76,8	13,20	0,50	900	1,114
4,05	925	80	18,4	2,73	1,02	44	1,044
4,05	950	80	14,1	2,85	1,49	33	1,042
4,05	975	80	15,0	3,00	2,50	15	1,026
5,06	950	80	3,3	1,49	3,12	2	1,018

Для идентификации математического описания модели были проведены технологические опыты. Пробы бокситов Среднего Тимана (табл.1) измельчались до крупности –147 мм.

Далее исходные или обожженные при температурах 925; 950; 975 °С бокситы обескремнивались щелочными растворами в интервале температур 70-90 °С при перемешивании пропеллерной мешалкой в режиме развитой турбулентности (критерий $Re \geq 10000$). Концентрация щелочи натриевой, калиевой или их смеси поддерживалась постоянной (150 г/л $R_2O_к$), так же как и соотношение жидкой фазы к твердой Ж:Т = 10:1. В каждом отдельном случае изучали распределение во времени диоксида кремния и оксида алюминия и определяли входящие в уравнения (5) и (6) коэффициенты (табл.2).

По уравнению (6) определяли момент максимального извлечения компонента из боксита в раствор, а по уравнениям (2-4) – соответствующее этому моменту времени распределение компонента. Расчетные данные для диоксида кремния приведены на рисунке. Зависимости для оксида алюминия носят аналогичный характер.

Сопоставляя полученные результаты, можно сделать следующее заключение. Характерной чертой процесса обескремнивания обожженного боксита является посте-



Распределение диоксида кремния в зависимости от температур выщелачивания (*а*), обжига (*б*) и кремневого модуля боксита (*в*)

Таблица 3

Результаты обескремнивания исходных бокситов

Содержание в растворе	Время τ, ч	Твердая фаза						Извлечение в раствор SiO_2, %
		Содержание, %					Кремневый модуль μ_{Si}	
		Na_2O	K_2O	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3		
Исходный боксит (μ_{Si} 3,90)								
2,42 моль/л $Na_2O_к$	0,25	0,12	–	39,9	5,90	29,00	6,76	41,8
	0,50	0,13	–	40,0	5,80	28,93	6,90	42,7
	1,00	0,14	–	39,9	6,15	27,89	6,49	36,9
	1,5	0,13	–	40,0	6,35	28,91	6,30	37,2
	2,00	0,15	–	39,9	6,35	29,01	6,28	37,4
1,59 моль/л $K_2O_к$	0,25	–	0,095	39,9	8,45	29,00	4,72	16,7
	0,50	–	0,097	39,9	8,15	28,91	4,90	19,4
	1,00	–	0,094	39,9	7,70	29,01	5,18	24,1
	1,5	–	0,095	40,0	8,00	29,83	5,00	23,3
	2,00	–	0,096	40,0	8,00	29,54	5,00	22,6
Исходный боксит (μ_{Si} 6,00)								
2,42 моль/л $Na_2O_к$	0,25	0,110	–	48,9	5,15	28,00	9,50	35,2
	0,50	0,112	–	48,2	4,20	27,91	11,5	47,0
	1,00	0,121	–	48,0	4,40	27,83	10,9	44,3
	1,50	0,110	–	42,9	4,55	28,00	9,44	42,8
	2,00	0,111	–	48,8	5,00	27,65	9,77	36,3
1,59 моль/л $K_2O_к$	0,25	–	0,021	48,0	6,00	27,85	8,00	24,1
	0,50	–	0,073	47,9	5,90	28,01	8,12	25,8
	1,00	–	0,068	48,0	5,10	27,89	9,41	35,6
	1,5	–	0,070	48,0	5,10	27,75	9,41	35,3
	2,00	–	0,069	47,9	5,50	27,69	8,71	30,0
2,19 моль/л $R_2O_к$	0,25	0,160	0,080	48,0	6,06	28,01	7,92	23,8
	0,75	0,160	0,081	47,9	5,76	27,61	8,32	26,5
	1,00	0,160	0,082	48,0	4,60	27,65	10,4	41,4
	1,50	0,160	0,080	47,9	5,30	28,00	9,04	33,3
	2,00	0,160	0,080	47,8	5,90	28,00	8,11	25,8

пенное затормаживание растворения диоксида кремния и оксида алюминия за счет образования экранирующего слоя. Увеличение температур выщелачивания, обжига и кремневого модуля исходного боксита приводит к возрастанию коэффициента торможения, при этом наблюдается различное влияние образующейся пленки ГАСНа и слоя остатков от выщелачивания. Так, увеличение температуры выщелачивания интенсифицирует кристаллизацию ГАСНа, степень же растворения и связанный с ней слой остатков выщелачивания остаются практически постоянными. С возрастанием температуры обжига, за счет термоактивации алюмосиликатов, происходит более глубокое обескремнивание боксита, а вместе с ним уменьшающееся ядро взаимодействия твердой фазы экранируется более толстым слоем остатков. Если повышение температуры обжига вызывает качественные изменения в боксите, то с кремневым модулем связаны количественные изменения. Более качественный боксит содержит меньше диоксида кремния и активного оксида алюминия, представленных алюмосиликатами. Концентрация их в растворе, влияющая на образование ГАСНа, уменьшается и, как в предыдущем случае, торможение растворения связано с остатками выщелачивания.

Поскольку во время обжига происходит не только термическая активация алюмокремниевых минералов, но и частичная пассивация образующегося оксида алюминия, поэтому и процесс обескремнивания исходных бокситов носит иной характер (табл.3).

Насыщение щелочного раствора оксидом алюминия происходит быстрее, а это интенсифицирует кристаллизацию ГАСНа, о чем свидетельствует содержание щелочи в твердой фазе на постоянном уровне и более низкое извлечение в раствор диоксида кремния. Замена натриевой щелочи на калиевую или их смесь понижает мольную концентрацию, что в свою очередь снижает извлечение в раствор диоксида кремния.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Дроздов Б.В.* Кинетика процесса цементации // Труды 2-й Всесоюзной конференции по теоретической и прикладной химии. Киев, 1949. С.106-107.

2. *Дубовиков О.А.* О переработке некондиционных бокситов Казахстана / О.А.Дубовиков, А.Н.Наумчик, Н.И.Еремин // Записки Горного института. 1978. Т.78. С.42-44.

3. Кинетика обескремнивания обожженного боксита щелочными растворами / О.А.Дубовиков, А.Н.Наумчик, Н.И.Еремин и др. // Цветная металлургия. 1980. № 10. С.41-43.

4. *Ротинян А.Л.* Кинетика процесса обжига, выщелачивания, промывки и цементации / А.Л.Ротинян, Б.В.Дроздов // ЖОХ. 1949. Т.19. Вып.10. С.1843-1852.

5. *Федосеев В.И.* Выщелачивание гидраргиллитовых бокситов с повышенным содержанием каолинита алюминатными растворами с различным каустическим отношением / В.И.Федосеев, Ф.Ф.Федяев, С.И.Кузнецов // Известия вузов. 1977. № 4. С.74-78.

REFERENCES

1. *Drozdov B.V.* Kinetics of process cementations // Works 2 All-Union conferences on theoretical and applied chemistry. Kiev, 1949. P.106-107.

2. *Dubovikov O.A., Naumchik A.N., Eryomin N.I.* About processing of sub-standard bauxites of Kazakhstan // The Proceedings of the Mining Institute. 1978. V.78. P.42-44.

3. *Dubovikov O.A., Naumchik A.N., Eryomin N.I.* Kinetics of desiliconization the burned bauxite alkaline solutions // Nonferrous metallurgy. 1980. N 10. P.41-43.

4. *Rotinjan A.L., Drozdov B.V.* Kinetics of process of burning, extraction, washings and cementations // MGC. 1949. V.19. Issue 10. P.1843-1852.

5. *Fedoseyev V.I., Fedjaev F.F., Kuznetcov S.I.* The extraction bauxites with the raised maintenance kaolin solutions with various caustic the relation // News of high schools. 1977. N 4. P.74-78.