УДК 669.712.054

О.А.ДУБОВИКОВ, *канд. техн. наук, доцент, ptpe_spmi@bk.ru*
Н.В.НИКОЛАЕВА, *канд. техн. наук, ассистент, ptpe_spmi@bk.ru*
Санкт-Петербургский государственный горный университет

O.A.DUBOVIKOV, *PhD in eng. sc., associate professor, ptpe_spmi@bk.ru*
N.V.NIKOLAEVA, *PhD in eng. sc., assistant, ptpe_spmi@bk.ru*
Saint Petersburg State Mining University

ПОВЕДЕНИЕ ШАМОЗИТА В ПРОЦЕССЕ ХИМИЧЕСКОГО И ТЕРМОХИМИЧЕСКОГО КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ БОКСИТОВ

Представлены результаты выщелачивания шамозитизированных бокситов щелочесодержащими растворами. Показано, что поведение шамозитов при взаимодействии со щелочными растворами зависит от соотношения ортогональной и моноклинной модификаций и степени окисленности. Однако предварительный обжиг в слабоокислительной среде эти различия сглаживает за счет практически полного разложения шамозитов с образованием аморфных оксидов алюминия и кремния.

***Ключевые слова*:** термохимическое кондиционирование, выщелачивание, бокситы, шамозит, обжиг.

BEHAVIOUR CHAMOISITE WHEN IN USE OF CHEMICAL AND THERMOCHEMICAL CONDITIONING OF BAUXITES

Results of desalination extraction chamoisite minerals alkali-containing are presented by solutions. It is shown that the behavior chamoisite at interaction with alkaline solutions depends on a parity orthogonal and monoclinic updatings and degree oxidation. However, prebaking in oxidizing medium these distinctions at the expense of almost complete decomposition chamoisite with formation amorphous aluminum and silicon oxides.

***Key words*:** thermochemical conditioning, extraction, thermoactivation, bauxites, chamoisite, burning.

В настоящее время актуальной задачей является вовлечение в сферу производства глинозема низкокачественного, высококремнистого бокситового сырья. Способы переработки бокситов зависят от их качества, которое определяется содержанием оксида алюминия и кремневым модулем – μ_{Si}. Кремневый модуль позволяет приблизительно определить теоретически возможное извлечение глинозема по способу Байера:

$$\frac{\mu_{Si} - 1}{\mu_{Si}} 100\,\%,$$

исходя из образования гидроалюмосиликата натрия $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1{,}7SiO_2 \cdot 2H_2O$. Чем выше кремневый модуль, тем экономичнее производство, а бокситы, содержащие более 7 % диоксида кремния, принято относить к высококремнистым. За рубежом перерабатывают бокситы с содержанием кремнезема не более 5 %, что соответствует кремневому модулю не менее 9-11. Дальнейшее развитие производства глинозема в России будет связано с промышленным использованием больших запасов высококремнистых бокситов новых месторождений Северной Онеги и Среднего Тимана. Кремневый модуль этих бокситов 3-5. Известные промышленные способы переработки такого сырья – последовательный способ Байер-спекания и способ спекания – характеризуются сложностью, громоздкостью и высокими капитальными,

Таблица 1

Вещественный состав шамозитов

Номер пробы	Содержание, %							$\frac{Fe_2O_3 - FeO}{Fe_2O_3}$	Соотношение модификаций*
	ППП	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	FeO	R_2O	TiO_2		
1	9,10	37,74	20,20	30,46	24,01	1,05	1,86	0,21	3/1
2	15,58	31,75	26,00	21,40	8,43	0,25	1,96	0,61	2/1
3	10,08	21,70	12,53	52,24	24,17	0,15	1,02	0,54	2/1
4	8,08	18,26	15,30	54,56	29,61	0,16	1,19	0,46	7/4
5	7,24	19,17	18,32	49,40	27,70	0,32	1,19	0,44	4/1
6	10,52	23,72	22,40	39,10	23,30	0,20	0,61	0,40	9/1

Примечание. В числителе – ортогональная, в знаменателе – моноклинная.

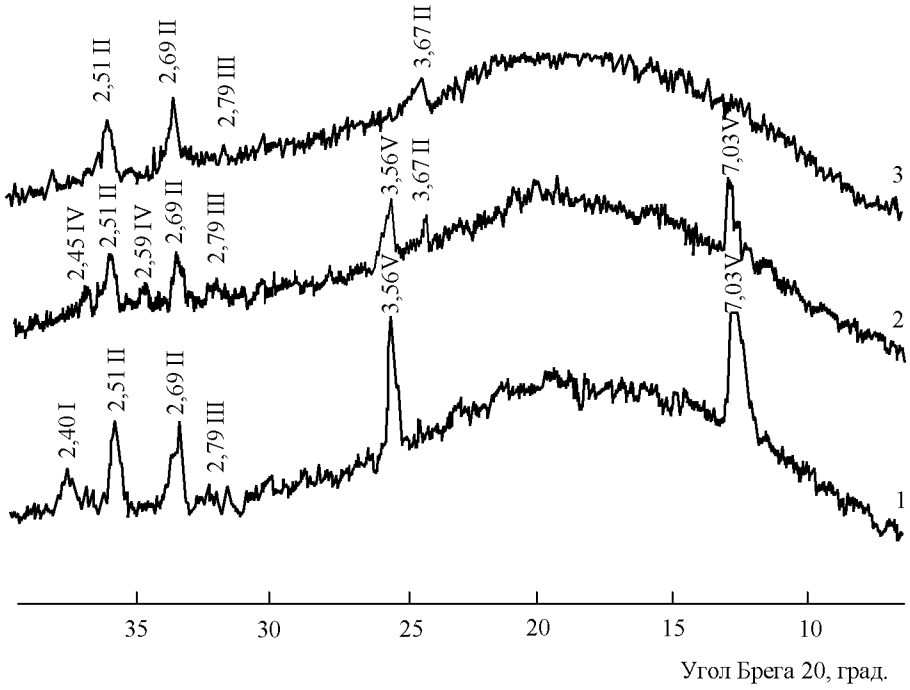


Рис.1. Дифрактограммы шамозита и продуктов его обжига
1 – исходный образец; температура обжига, °С: 2 – 400, 3 – 600.
Продукт: I – шамозит моноклинный, II – гематит, III – сидерит, IV – гидрогетит.
Цифры у кривых – длина волны, Å

энергетическими и эксплуатационными затратами. С момента разработки этих способов прошло много времени, и на современном этапе они нерациональны.

В последнее время уделяется много внимания вопросам переработки на глинозем по способу Байера предварительно обогащенного высококремнистого бокситового сырья. Одно из направлений технологии обогащения заключается в химической или термохимической обработке сырья с получением бокситового концентрата.

Предварительный обжиг шамозитизированных бокситов при температуре 450-650 °С повышает извлечение глинозема и увеличивает потери щелочи при последующем автоклавном выщелачивании [3, 4]. Изучение природы превращений шамозита – одного из основных кремнесодержащих минералов отечественных бокситов – позволит более рационально организовать технологию обогащения.

Исследования проводились на различных разновидностях шамозитов КМА (табл.1).

Таблица 2

Состав продуктов выщелачивания

Обжиг, °С	Условия выщелачивания: температура °С, Na_2O (г/л) и $\alpha_к$	Содержание в остатке от выщелачивания, %						$\frac{Na_2O}{SiO_2}$, моль*
		П.П.П	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	FeO	Na_2O	
			Проба № 1					
Нет	80 °С, 150 г/л	–	34,51	20,50	35,85	24,79	0,16	0,008
»	80 °С, 150 г/л и 3,5	–	33,05	20,90	30,90	21,90	0,26	0,012
»	180 °С, 260 г/л	–	23,86	20,30	34,04	21,55	5,52	0,260
»	180 °С, 260 г/л и 3,5	–	36,55	20,00	36,55	24,79	4,50	0,220
»	210 °С, 260 г/л	–	18,80	20,10	34,39	14,10	11,90	0,570
»	210 °С, 260 г/л и 3,5	–	20,30	20,10	35,60	19,49	4,7	0,226
»	240 °С, 260 г/л	–	19,27	20,10	34,04	13,21	12,00	0,580
»	240 °С, 260 г/л и 3,5	–	24,64	20,70	34,30	22,10	4,5	0,210
			Проба № 2					
Нет	80 °С, 150 г/л	–	28,00	26,40	22,50	15,10	1,40	0,051
»	80 °С, 150 г/л и 3,5	–	28,70	27,00	23,20	15,43	1,00	0,001
»	95 °С, 150 г/л	11,96	27,56	26,20	21,58	14,36	6,30	0,230
400	95 °С, 150 г/л	12,20	27,75	26,00	21,70	7,90	6,30	0,230
600	95 °С, 150 г/л	13,06	21,93	24,40	20,58	2,88	12,00	0,480
Нет	180 °С, 150 г/л	–	25,20	26,01	21,84	12,40	10,80	0,402
»	180 °С, 150 г/л и 3,5	–	27,44	25,90	22,01	10,80	12,00	0,448
»	210 °С, 150 г/л	–	27,60	27,00	20,87	13,66	12,10	0,434
»	210 °С, 150 г/л и 3,5	–	24,51	26,50	20,87	13,50	12,20	0,446
»	240 °С, 150 г/л	–	24,20	26,00	21,68	10,78	12,90	0,446
»	240 °С, 150 г/л и 3,5	–	27,74	26,00	20,87	13,66	12,8	0,476
			Проба № 3					
Нет	80 °С, 150 г/л	–	21,45	14,70	53,85	21,40	0,50	0,033
»	80 °С, 150 г/л и 3,5	–	21,80	14,20	52,60	21,40	0,51	0,035
			Проба № 4					
Нет	95 °С, 150 г/л	8,80	17,51	14,60	53,55	20,64	1,25	0,080
400	95 °С, 150 г/л	4,75	18,83	16,00	59,02	9,12	1,30	0,080
600	95 °С, 150 г/л	8,11	15,12	14,40	56,54	1,68	5,80	0,39
			Проба № 5					
Нет	80 °С, 150 г/л	–	17,80	18,60	54,00	25,00	0,41	0,021
»	80 °С, 150 г/л и 3,5	–	17,80	17,70	54,00	25,00	0,41	0,022
			Проба № 6					
Нет	95 °С, 150 г/л	6,56	22,14	22,40	40,55	25,75	0,65	0,030
400	95 °С, 150 г/л	8,22	23,12	23,40	41,30	11,52	2,56	0,100
600	95 °С, 150 г/л	11,10	21,65	20,00	36,08	3,84	8,00	0,39

*При полном разложении шамозита и образовании ГАСНа с молекулярным соотношением $Na_2O:Al_2O_3$: SiO_2 = = 1:1:2,4 отношение $Na_2O:SiO_2$ = 0,43.

Порошковые рентгенограммы шамозита весьма разнообразны. Г.В.Бриндли [1] объясняет это наличием в структуре как ортогональной, так и моноклинной формы наложения слоев. Поскольку истинная симметрия структуры неясна, термин ортогональный здесь более приемлем, чем ромбический [5]. В большинстве случаев

ортогональная форма преобладает, моноклинная разновидность проявляется лишь в немногих линиях слабой и средней интенсивности.

Фазовый состав проб исследовался на рентгеновской установке ДРОН-0,5. Отношение интенсивностей рефлексов с $d = 25$ и 24 нм использовалось для оценки соотношения соответственно ортогональной и моноклинной модификаций шамозита. Учитывая изложенное, был проведен рентгеноструктурный анализ проб исходных шамозитов и продуктов их переработки. Отсутствие первого базального отражения $d = 140$ нм убедительно доказывает, что исследованные шамозиты следует отнести не к хлоритам, а к минералам каолинитовой группы. Параллельно рентгеноструктурному анализу проводился кристаллооптический.

Пробы шамозитов измельчались до крупности –0,147 мм. Далее часть из них подвергалась обжигу. Как видно из дифрактограмм (рис.1), обжиг шамозитов сопровождался его разложением. Измерения удельной поверхности образцов газохроматографическим способом тепловой десорбции аргона и суммарного объема пор от 300 до $6 \cdot 10^5$ нм методом ртутной порометрии показали, что в результате разложения удельная поверхность увеличивается: 6,51 $м^2/г$ у исходных образцов и 12,27 $м^2/г$ после обжига при 600 °С. Аналогично увеличивается пористость по всем эквивалентным радиусам.

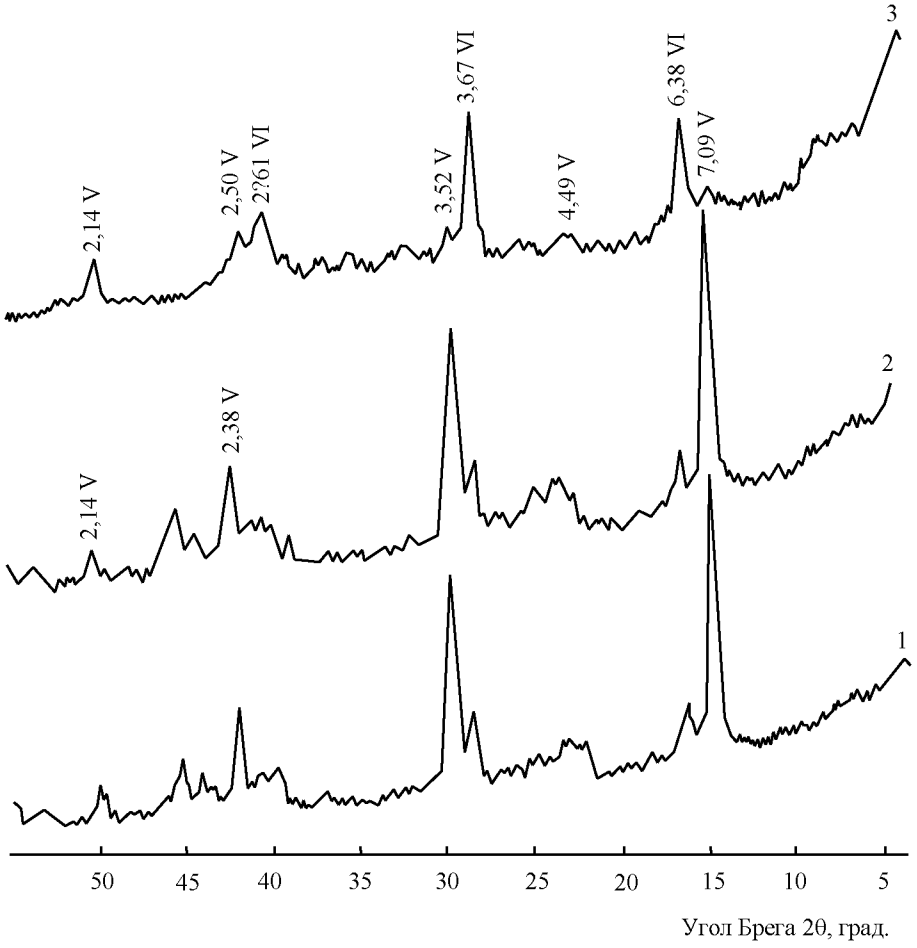


Рис.2. Дифрактограммы шамозита и продуктов его обжига после щелочной обработки
1 – исходный образец; температура обжига, °С: 2 – 400, 3 – 600.
Продукт: V – шамозит, VI – ГАСН.
Цифры у кривых – длина волны, Å

Далее образцы исходных и обожженных шамозитов обрабатывались в течение 1 ч щелочными или алюминатными растворами при температуре 80-240 °С и отношении Ж:Т = 10:1 (табл.2, рис.2).

Исследования показали, что поведение шамозитов при взаимодействии со щелочными растворами зависит от соотношения ортогональной и моноклинной модификаций и степени окисленности. Окисление увеличивает неупорядочность структуры шамозита [1]. Однако предварительный обжиг в слабоокислительной среде, начиная с температуры 600 °С, эти различия сглаживает за счет практически полного разложения шамозитов с образованием аморфных оксидов алюминия и кремния. Это подтверждается общеизвестным фактом практически полного их растворения в каустической щелочи [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бриндли Г.В.* Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов. М.: Мир, 1965. 599 с.

2. *Дубовиков О.А.* Поведение бокситов Среднего Тимана в процессе обжига / О.А.Дубовиков, Н.И.Еремин, А.Н.Наумчик // Цветная металлургия. 1980. № 4. С.50-52.

3. *Еремин Н.И.* Исследование превращений каолина химическим методом / Н.И.Еремин, М.И.Ерусалимский // ЖПХ. 1969. Т.42. Вып.3. С.1064-1068.

4. Обжиг бокситов Курской магнитной аномалии / А.И.Иванов, Ю.К.Талько-Побыванец, В.Н.Клекль, Н.И.Головкин // Цветная металлургия. 1977. № 2. С.27-30.

5. *Симакова Л.Г.* О поведении шамозита в процессе Байера / Л.Г.Симакова, Г.Г.Гончаров, В.И.Паукер // Цветные металлы. 1975. № 12. С.36-39.

REFERENCES

1. *Brindly G.V.* X-ray methods of studying and structure of clay minerals. Moscow: The World, 1965. 599 p.

2. *Dubovikov O.A., Naumchik A.N., Eryomin N.I.* Behavior of bauxites of Srednego Timan in the course of roasting // Nonferrous metallurgy. 1980. N 4. P.50-52.

3. *Eryomin N.I., Erusalimsky M.I.* The research of kaolin transformations by a chemical method // MAC. 1969. V.42. Issue 3. P.1064-1068.

4. *Ivanov A.I., Talko-Pobyvanez J.K., Klekl V.N, Golivkin N.I.* The burning roasting of bauxites of Kursk magnetic anomaly // Nonferrous metallurgy. 1977. N 2. P.27-30.

5. *Simakova L.G., Goncharov G.G., Pauker V.I.* About behavior chamoisite when in use of Bayer // Nonferrous materials. 1975. N 12. P.36-39.