

УДК 669.712

ИЗУЧЕНИЕ ВОПРОСА КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ БОКСИТОВ СРЕДНЕТИМАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

© 2013 г. И.В. Логинова, А.В. Кырчиков, В.А. Лебедев, С.Ф. Ордон

Уральский федеральный университет (УрФУ)
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

Для бокситов Среднетиманского месторождения предложена новая технология переработки сырья с использованием активной щелочи; боксит вскрывается при температуре 300 °С в течение 1 ч. Данная технология позволяет повысить извлечение глинозема до 94–98 %, получить богатые железом (58 %) и титаном (4,8 %) красные шламы и цеолит; решается экологическая проблема хранения красных шламов. Доменная плавка таких шламов дает возможность получить природно-легированный чугуном и богатый титаном и редкоземельными металлами шлак. При очистке (обескремнивании) алюминатного раствора попутно получается ценный продукт – гидроалюмосиликат натрия типа цеолита.

Ключевые слова: боксит, щелочно-алюминатный раствор, метастабильное состояние, железная руда, красный шлам, доменная плавка, природно-легированный чугун, цеолит, комплексная переработка.

A new technique of raw material processing with the use of active alkali is proposed for bauxites of the Srednetimansky deposit; bauxites are broken down at temperature of 300 °C for 1 h. The given technique allows us to raise aluminum oxide extraction to 94–98 %, to obtain red mud and zeolite being rich with iron (58 %) and titan (4,8 %); to solve the environmental problem of red mud storage. The blast-furnace smelting of such mud gives the chance to obtain naturally-alloyed pig-iron and slag being rich with titan and rare-earth metals. In decontamination (desilicization) of aluminate solution, a valuable product – zeolite type sodium hydroaluminosilicate is produced simultaneously.

Key words: bauxite, alkali aluminate solution, metastable state, iron ore, red mud, blast-furnace smelting, naturally-alloyed pig-iron, zeolite, complex processing.

С момента появления способа Байера в технологии производства глинозема постоянно приходится сталкиваться с таким понятием, как качество бокситового сырья. Основной и постоянно сопутствующей примесью последнего является кремнезем, который в технологическом процессе практически полностью растворяется, переходя в силикат натрия. В свою очередь, при повышенных температурах и длительной продолжительности некоторых процессов создаются благоприятные условия для взаимодействия силиката натрия с компонентами щелочно-алюминатного раствора с образованием малорастворимого гидроалюмосиликата натрия (ГАСН) следующего химического состава — $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1,75 \div 2,00$) [1]. В глиноземной промышленности обнаружено несколько разновидностей ГАСН — это нозеан, содалит, канкринит, цеолит и т.д. Они отличаются друг от друга внедрением различных ионов, находящихся в

алюминатном растворе, в каркас кристаллической решетки и степенью насыщения кремнеземом [2]. Основным негативным последствием образования данных соединений является потеря полезных компонентов щелочно-алюминатного раствора с кремнеземом. Поэтому по способу Байера рекомендуют перерабатывать бокситы с кремниевым модулем $\geq 6 \div 7$ ед. Для бокситов с меньшим кремниевым модулем целесообразнее метод спекания.

В настоящее время уральские заводы по производству глинозема работают на смеси бокситов СУБР и СТБР. В перспективе они будут перерабатывать только бокситы СТБР.

Бокситы Среднетиманского месторождения (бокситового рудника — СТБР) являются рудой среднего качества, кремниевый модуль в основном равен 6–7 ед. В связи с этим желательно детально изучить поведение кремнезема в щелочно-алюминатных растворах.

Логинова И.В. – канд. техн. наук, доцент кафедры металлургии легких металлов УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: loginova_irina@mail.ru.

Кырчиков А.В. – ассистент той же кафедры. E-mail: akirchikov@yandex.ru.

Лебедев В.А. – докт. хим. наук, проф., зав. той же кафедрой. Тел.: (8343) 375-46-11. E-mail: mlm@mail.ustu.ru.

Ордон С.Ф. – директор департамента технологии глиноземного производства Инженерно-технологического центра ООО «РУСАЛ» (624440, Свердловская обл., г. Краснотурьинск, ул. К. Маркса, 1). E-mail: ordon.sergey@mail.ru.

Бокситы СТБР относятся к бемит-шамозит-гематитовому типу с небольшой примесью диаспора. Они высокожелезистые, бессернистые, малокарбонатные. В отличие от североуральских бокситов (СУБР), где основным глиноземсодержащим минералом является диаспор, в бокситах СТБР это бемит, что подтверждается данными спектрального анализа (рис. 1). Бемит — более химически активная форма гидроксида алюминия по сравнению с диаспором бокситов СУБР.

Кремнеземсодержащие минералы боксита СТБР представлены шамозитом и каолинитом. Низкомолекулярным бокситам присуще более высокое содержание шамозита. Содержание данных минералов колеблется значительно — в этом отличительная особенность бокситов среднетиманской группы. Основным железосодержащим минералом в бокситах СТБР является гематит.

На ИК-спектрограмме боксита СТБР четко видны спектры поглощения бемита (ОН соответствует $\nu = 3000 \div 3500 \text{ см}^{-1}$), слабые спектры шамозита и каолинита. Таким образом, большая часть активного алюминия в боксите содержится в виде бемита.

Результаты спектрального анализа красных шламов после автоклавного выщелачивания бокситов СТБР показывают, что минерал шамозит, содержащий Al_2O_3 , в процессе выщелачивания полностью не разлагается; характерные полосы поглощения шамозита, см^{-1} : $a - 990$, $b - 560$, $c - 460$ (см. рис. 2).

Поведение шамозита при автоклавном выщелачивании бокситов имеет определенный интерес при ведении технологического процесса. Данный минерал относится к группе слоистых алюмосиликатов.

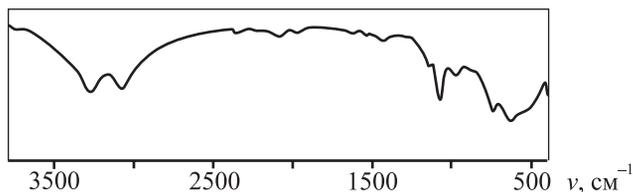


Рис. 1. ИК-спектр исходной пробы боксита СТБР

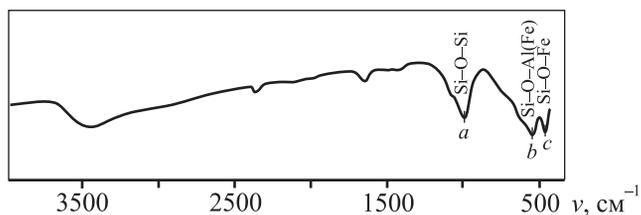
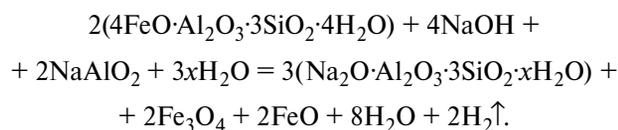


Рис. 2. ИК-спектр заводского красного шлама после автоклавного выщелачивания боксита СТБР

Часто под термином «шамозит» подразумевается железистый хлорит. Химический состав шамозитов очень непостоянен. Встречаются шамозиты с преобладанием двух- и трехвалентного железа (Fe^{2+} , Fe^{3+}). Пределы содержания основных оксидов в них колеблются, %: $\text{SiO}_2 = 18 \div 33$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 20 \div 30$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1 \div 18$, $\text{FeO} = 2 \div 39$, $\text{MgO} = 0,6 \div 6,5$, $\text{H}_2\text{O} = 7 \div 11$.

Экспериментально было установлено, что в алюминатных растворах в процессе Байера растворимость шамозита зависит от его химического и минералогического составов [2]. В частности, глубокоокисленный шамозит, содержащий $< 1\%$ FeO, уже при 95°C растворяется за 4 ч на 96 %, а малоокисленный, включающий $\sim 11,5\%$ FeO, при тех же условиях растворяется на 25—35 %. Шамозит взаимодействует с NaOH следующим образом:



Эта химическая реакция может быть одной из причин повышения давления в автоклавах и появления в растворах двухвалентного железа [3]. Было установлено, что при переработке среднетиманских бокситов на уральских алюминиевых заводах резко увеличилось количество сдувок образующихся газов в автоклавных батареях, что также подтверждает версию разложения шамозита при выщелачивании. Следует отметить, что выделение водорода при прохождении данной реакции может быть взрывоопасно. При работе с этим видом боксита нужно соблюдать определенные меры предосторожности.

Нами были проведены исследования по разработке нового направления переработки бокситов Среднетиманского месторождения, позволяющего значительно повысить извлечение Al_2O_3 из бокситового сырья, снизить потери щелочи и алюминия с красным шламом, а также сделана попытка решить проблему комплексной переработки бокситового сырья и переработки красных шламов глиноземного производства за счет получения высокожелезистых красных шламов, которые в дальнейшем можно использовать в качестве сырья для получения чугуна и высокотитанистых шлаков с повышенным содержанием редкоземельных элементов [4]. Применение данной технологии позволит полностью ликвидировать шламохранилища в глиноземном производстве и улучшить экологическую обстановку на предпри-

ятии. Лабораторные исследования проводили с бокситом Тимана следующего химического состава, %:

Al ₂ O ₃	49,64
SiO ₂	6,86
Fe ₂ O ₃	27,23
FeO.....	1,62
TiO ₂	3,00
CO ₂	0,17
S.....	0,05
ППП.....	10,81
μ _{Si}	7,2

В опытах использовали заводской оборотный раствор химического состава, г/л: Al₂O₃ — 150, Na₂O_{общ} — 310, Na₂O_{кауст} — 290.

Вскрытие боксита осуществлялось обработкой навески оборотным щелочно-алюминатным раствором при атмосферном давлении. Пульпа нагревалась до полного упаривания воды с последующей выдержкой полученной смеси при $t = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1 ч (упаренную воду планируется в дальнейшем применять при выщелачивании спека). В результате происходит интенсивное взаимодействие активной каустической щелочи оборотного раствора с бемитом и железосодержащими компонентами боксита с образованием алюмината и феррита натрия. Также при этом получается силикат натрия. При нагревании осуществляется взаимодействие между твердыми веществами (твердофазные превращения). Температура плавления каждого из продуктов реакции очень высокая, а в данном случае реакции спекания идут при более низких температурах и соответствуют правилу Таммана: «Обмен катионов в твердом теле происходит с измеряемой скоростью только после достижения температуры, соответствующей 2/3 температуры плавления вещества». Температура плавления щелочи соответствует $323\text{ }^{\circ}\text{C}$, поэтому уже при более низких температурах имеет место прохождение твердофазных реакций образования алюмината и феррита натрия.

Полученную пробу выщелачивали водой при $t = 60\div 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ с переводом полезных компонентов в раствор. При данной температуре и каустическом модуле раствора 1,6–1,8 ед. получали щелочно-алюминатный раствор следующего химического состава, г/л: Al₂O₃ — 130±150, Na₂O — 130±150 (результаты по обработке боксита представлены в табл. 1).

Объяснение данных положительных результатов кроется в более детальном рассмотрении и изучении

поведения кремнезема в низкомолекулярных щелочно-алюминатных растворах, полученных И.С. Лилеевым [5] и изученных в дальнейшем нами в различных технологических условиях.

При $t = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ четко были выделены три области состояния кремнезема (рис. 3).

Область II, ограниченная на диаграмме состояния линией равновесного состояния кремнезема (OS) и линией предельного пересыщения (OA), является метастабильной областью. Раствор там может сколь угодно долго находиться в состоянии метастабильного равновесия, удерживая в себе кремнезем. Область III — лабильная и абсолютно неустойчивая, нахождение в ней приводит к спонтанной (самопроизвольной) кристаллизации ГАСН. В дальнейшем нами было изучено поведение кремнезема при этих же условиях, но только в области повышенных концентраций глинозема в растворе. Благодаря ус-

Таблица 1
Результаты по обработке боксита
определенным объемом оборотного раствора

Номер опыта	Боксит, г	Оборотный раствор, мл	Извлечение глинозема в раствор, %	Содержание Fe ₂ O ₃ в красном шламе, %
1	10	25	98,0	83,0
2	10	20	95,6	80,0
3	10	15	75,5	55,4
4	10	10	52,3	42,1
5	10	5	25,4	39,0

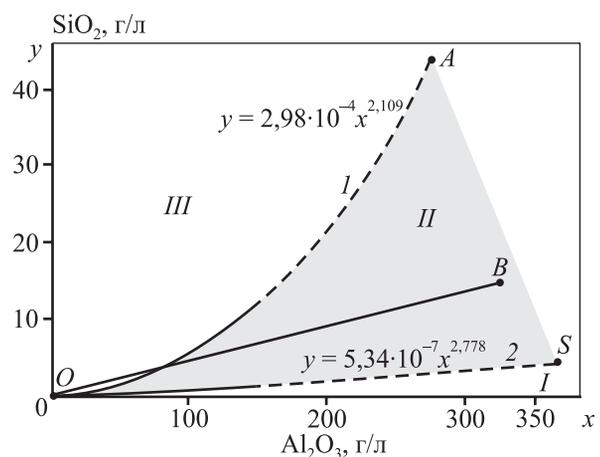


Рис. 3. Изменение предельной метастабильной (1) и равновесной (2) относительно ГАСН концентрации SiO₂ в алюминатных растворах при $t = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$

Сплошные линии — данные И.С. Лилеева [5], штриховые — аппроксимированные данные [6]

реднению и аппроксимации полученных экспериментальных данных удалось вывести уравнения ограничения данных областей (см. рис. 3).

Экстраполируя экспериментальные данные по поведению кремнезема в концентрированных алюминатных растворах, были получены математически обработанные результаты его поведения в растворе и четко выделена область метастабильного состояния кремнезема [6].

Были выведены уравнения содержания кремнезема, ограничивающие эти области. Закономерность его удержания в метастабильной области подтвердилась и в растворах с высокой концентрацией глинозема. Было также показано, что при разбавлении данных концентрированных растворов до общепринятых концентраций алюминатного раствора кремнезем остается в метастабильной области (см. кр. *OB* на рис. 3) [6], что позволяет в дальнейшем отделить красный шлам от алюмосиликатного раствора.

С предельно высокими концентрациями кремнезема в алюминатных растворах приходится иметь дело при выщелачивании руды и спека. Предельно низкое содержание кремнезема (см. кр. *OS* на рис. 3, область равновесного состояния кремнезема) находит свое применение при обескремнивании алюминатных растворов через ГАСН. Область выше кр. *OA* является областью лабильного состояния кремнезема, где он практически не может удерживаться раствором и выделяется из него. Силикат натрия может удерживаться в алюминатном растворе в метастабильной области *II* (см. рис. 3) без прохождения вторичных потерь в виде ГАСН. На рис. 3 в области метастабильного равновесия показана точка *B*, которая характеризует максимальный переход кремнезема из навески боксита при его полном разложении [6]. Хорошо видно, что при разбавлении полученного раствора кремнезем остается в растворе в метастабильной области. Такой способ позволяет получить бесщелочные высокожелезистые шламы.

Алюмосиликатный раствор в дальнейшем обескремнивали с получением ГАСН типа цеолита, который в дальнейшем может являться дорогостоящим товарным продуктом и использоваться как сорбент для очистки радиоактивных сточных вод. Искусственно синтезированные цеолиты (пермутиты) находят широкое применение в водоочистительных приборах как адсорбенты, ионообменники, молекулярные сита; их используют в качестве доноров и акцепторов электронов. Также цеолиты получили

весьма широкое применение как катализаторы многих процессов нефтехимии и нефтепереработки и как гетерогенные катализаторы.

Обескремнивание алюминатного раствора с повышенным содержанием кремнезема можно осуществить так же, как сейчас выполняется данная операция на УАЗе в ветви спекания в присутствии затравки, путем перемешивания данного раствора в мешалках в течение 4–6 ч. Эта операция выводит полученный раствор из метастабильного состояния, и из него начинает выделяться ГАСН.

Извлечение глинозема в раствор по предлагаемой технологии достигает 95,6–98,0 % (его теоретическое извлечение по способу Байера из данного сырья ~ 86,2 %).

Данные спектрального анализа показывают (рис. 4), что в спеке, полученном при спекании с оборотным раствором, присутствуют алюминат и феррит натрия ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, cm^{-1} : *d* — 1460, *e* — 816; $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, cm^{-1} : *f* — 730, *g* — 640). Для сравнения на рис. 4 приведен ИК-спектр заводского спека УАЗа.

Недостаток каустической щелочи при спекании приводит к отсутствию алюмината и феррита натрия в спеке (рис. 5).

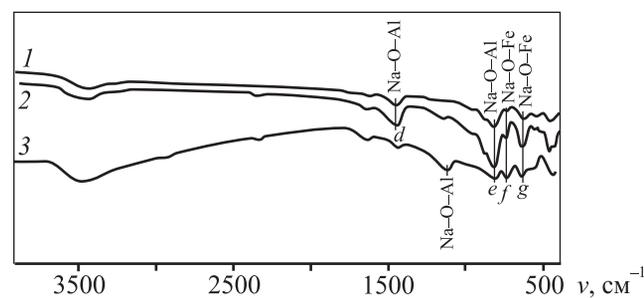


Рис. 4. ИК-спектры спеков

1 — спек с избытком щелочи; 2 — спек с оборотным раствором; 3 — спек заводской (УАЗ)

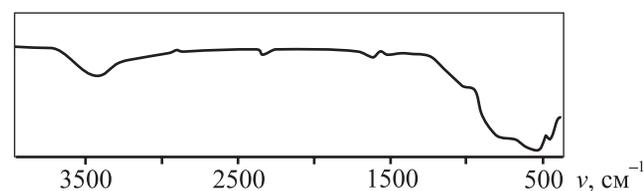


Рис. 5. Спек с недостатком щелочи

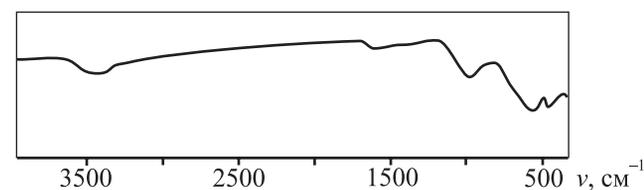


Рис. 6. ИК-спектр красного шлама, полученного в лаборатории

Таблица 2
Химический состав шламов

Шламы	Fe/Fe ₂ O ₃	Ti/TiO ₂	Al/Al ₂ O ₃	Si/SiO ₂	Ca/CaO	Na/Na ₂ O
По предлагаемой технологии	58,7/83,9	4,84/8,0	4,23/7,9	2,57/5,5	0,30/0,4	0,19/0,3
Заводские (средние данные)	31,26/44,7	1,80/3,0	7,94/15,0	3,79/8,1	7,86/11,0	2,25/3,0



Рис. 7. Схема комплексной переработки бокситов – новая технология

На ИК-спектре полученного в опыте красного шлама (рис. 6) полосы поглощения шамозита не выражены. Он представлен в основном гематитом и оксидом титана.

Результаты химических анализов показывают, что шлам богат по содержанию Fe₂O₃ и TiO₂. Усредненные результаты химических анализов красных шламов приведены в табл. 2.

Такие шламы существенно отличаются от су-

ществующих шламов уральских заводов. Они характеризуются высоким содержанием железа и низким — щелочи и алюминия. По количеству железа эти шламы приближаются к богатым железным рудам (содержание Fe > 50 %). Предлагается в дальнейшем использовать данный шлам в качестве сырья для производства чугуна в черной металлургии.

Совместно с ИМЕТ УрО РАН (г. Екатеринбург) были проведены исследования плавки полученного по новой технологии образца шлама. С целью определения состава отливок осуществляли химический анализ проб и шлаков. Содержание элементов в полученном чугуне составляло, %: V — 0,12; Cr — 0,046; Mn — 0,93; Co — 0,048; W — 0,6.

В процессе плавления ценные легирующие компоненты из шлама переходят в состав чугуна — получается так называемый природно-легированный чугун. Шлак, полученный после плавки, обогащен оксидами титана и редкоземельными элементами.

Схема предлагаемой технологии представлена на рис. 7.

ВЫВОДЫ

1. По итогам проведенных исследований предложена технология переработки бокситов Среднетиманского месторождения, позволяющая значительно повысить извлечение Al₂O₃ из бокситового сырья.

2. Удалось снизить потери щелочи и алюминия с красным шламом за счет удержания кремнезема в растворе с последующим отдельным его осаждением.

3. Предложено решение серьезной экологической проблемы хранения красных шламов глиноземного производства.

4. Показана возможность комплексной переработки боксита с получением глинозема, высокожелезистого красного шлама и ГАСН типа цеолита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лайнер А.И., Еремин Н.И., Лайнер Ю.А., Певзнер И.З. Производство глинозема. М.: Металлургия, 1978.

2. Ни Л.П., Халяпина О.Б. Физико-химические свойства сырья и продуктов глиноземного производства. Алмата: Наука, 1978.
3. Логинова И.В., Кырчиков А.В. Производство глинозема. Екатеринбург: УГТУ—УПИ, 2010.
4. Пат. 2232716 (РФ). Способ переработки бокситов на глинозем / И.В. Логинова, Ю.Н. Логинов, С.Ф. Ордон, В.А. Лебедев. 2004.
5. Справочник металлурга по цветным металлам. Производство глинозема. М.: Metallurgia, 1970.
6. Логинова И.В., Корюков В.Н., Новоженев В.М., Кропотин В.Е. // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 1986. № 5. С. 39.

УДК 621.039.325; 546.62; 546.83

ИЗВЛЕЧЕНИЕ НИКЕЛЯ ИЗ ГИДРАТНЫХ ПУЛЬП НА АМИНОКАРБОКСИЛЬНЫХ КАТИОНИТАХ

© 2013 г. А.Б. Уманский, А.М. Ключников

Уральский федеральный университет (УрФУ)
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

Исследованы закономерности процесса сорбции никеля из гидратных пульп с помощью аминокарбоксильных катионитов: АНКБ-35, S 930 и TP 207. Построены кинетические кривые и изотермы сорбции для данных катионитов. Выявлено, что процесс сорбции никеля из пульп целесообразно проводить при pH = 4÷5. Изучен процесс десорбции никеля с катионитов. Показано, что максимальной сорбционной емкостью обладает катионит TP 207.

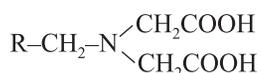
Ключевые слова: ионный обмен, аминокарбоксильные катиониты, никель, гидратные пульпы.

The regularities of nickel sorption process from hydroxide pulps with the help of amino carboxylic cationites ANKB-35, S 930 and TP 207 have been examined. Kinetic curves and sorption isotherms for the given cationites are plotted. It is determined that the nickel sorption process from pulps is expedient for carrying out at pH = 4÷5. Nickel desorption process from cationites has been studied. The TP 207 cationite is shown to have the maximum sorption capacity.

Key words: ion exchange, amino carboxylic cationites, nickel, hydrated pulps.

Для извлечения никеля из окисленных никелевых руд перспективна сорбционная технология [1], основанная на серно-кислотном выщелачивании с последующими нейтрализацией и сорбцией никеля из гидратной пульпы. В работах [2, 3] показано, что наиболее подходящими для сорбции никеля из пульп являются аминокарбоксильные сорбенты (амфолиты). В данной работе было проведено сравнительное изучение сорбционных свойств амфолитов S 930 (Великобритания) и TP 207 (Германия), а также отечественного сорбента марки АНКБ-35.

Используемые в работе ионообменники относятся к амфолитам и содержат в своей структуре иминодиацетатные группы [1, 4]:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В опытах сорбенты предварительно обрабатывали раствором 20 %-ной серной кислоты и отмывали водой до pH = 4÷5. Изучение их свойств проводили на фракции 0,63—0,81 мм.

Емкостные и кинетические характеристики сорбентов определяли на реальном технологическом растворе следующего состава, г/л: 1,2 Ni, 1,6 Al, 6,0 Fe(III), 8,0 Mg, 3 H₂SO₄. Для экспериментов раствор нейтрализовывали до требуемого значения pH известковым молоком. В случае необходимости содержание никеля в пульпе корректировали вводом сульфата никеля семиводного марки ХЧ. Кинетические характеристики снимали при объемном соотношении сорбент : раствор, равном 1 : 200.

Опыты по регенерации сорбентов проводили в

Уманский А.Б. – канд. техн. наук, доцент кафедры радиохимии и прикладной экологии УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 21). E-mail: pdwn1982@e1.ru.

Ключников А.М. – вед. инженер кафедры редких металлов и наноматериалов УрФУ. E-mail: anklm@e1.ru.