Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 9

ТВЕРЬ 2017

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения об рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

www.physchemaspects.ru

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2017. – Вып. 9. – 592 с.

ISBN 978-5-7609-1275-6

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1275-6

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2017

© Тверской государственной
университет, 2017

УДК 662.78:666.924.5:669.712

ВЛИЯНИЕ КАЛЬЦИЙСОДЕРЖАЩИХ РЕАГЕНТОВ НА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ БОКСИТОВ ПО СПОСОБУ БАЙЕРА

С.А. Бибанаева¹, Н.А. Сабирзянов¹, В.Н. Корюков²

¹ФГБУН «Институт химии твердого тела УрО РАН»
620990, Россия, Екатеринбург, ГСП, ул. Первомайская, 91

²ФГАОУ ВО «Уральский Федеральный Университет
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина»
620002, Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 19
bibanaeva@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.094

Аннотация: Приведены результаты экспериментального изучения влияния кальцийсодержащих реагентов на степень выщелачивания бокситов Тиманского месторождения по параллельному способу Байер-спекание. Методами РФА и ЭДРА определен фазовый состав продуктов взаимодействия. Показано образование гидросиликата кальция в красном шламе.

Ключевые слова: производство глинозема, выщелачивание, оксид кальция, гидросиликат кальция.

1. Введение

Почти 90% производства глинозема из бокситов осуществляется способом Байера. Основная идея этого способа очень проста. Она заключается в выщелачивании бокситов с целью перевода в раствор максимально возможного количества глинозема, имеющегося в сырье, и разложении алюминатных растворов с выделением в осадок гидроксида алюминия по формулам (1)-(2) [1]:

Выщелачивание является одним из основных переделов, определяющих эффективность использования сырья и, в конечном итоге, характеризует технико-экономические показатели производства в целом. На степень выщелачивания глинозема оказывает влияние множество факторов: минеральный состав бокситов, содержание кремнезема, время выщелачивания, температура выщелачивания, использование интенсифицирующих добавок. В промышленных условиях, предел степени выщелачивания определяется введением активной добавки – технологической извести, полученной из известняка в заводских условиях [2]. В процессе подготовки бокситовой шихты в нее вводится определенное количество извести, которая позволяет интенсифицировать процесс выщелачивания боксита. На практике до 20 % полезного компонента из боксита не извлекается и теряется с красным шламом. Одной из важнейших проблем, стоящих перед российской алюминиевой промышленностью в обозримой перспективе остается обеспечение

алюминиевых заводов России глиноземом. Дефицит глинозема в настоящий момент составляет более 60% от общей потребности в нем алюминиевой промышленности России, и поэтому увеличение производства глинозема на действующих глиноземных заводах за счет усовершенствования существующих технологий и разработка новых технологических решений является весьма актуальной задачей.

Таким образом, целью работы является обоснование и разработка технических решений, обеспечивающих совершенствование способа переработки бокситового сырья по существующей технологии, применяемой на глиноземных заводах.

2. Экспериментальная часть

В работе приведены результаты исследования по влиянию количества и вида кальцийсодержащих реагентов на выщелачивание боксита Тиманского месторождения следующего состава % масс.: Al_2O_3 – 49,8; CO_2 – 0,35; SiO_2 – 6,84; Fe_2O_3 – 27,4; TiO_2 – 2,9; MnO – 0,63; CaO – 0,43; MgO – 0,55; $S_{общ.}$ – 0,05, п.п.п. (потери при прокаливании) – 11,23, μ_{Si} (кремневый модуль) – 7,28.

Для чистоты эксперимента в одинаковых условиях в термостат помещали автоклавы с сырой пульпой, где в качестве реагента использовали известь марки «ч.д.а.» [3] следующего состава % не более: CaO – не менее 97,5; $CaCO_3$ – 1,0; $N_{общ.}$ – 0,03; SO_4 – 0,02; Cl – 0,005; Fe – 0,01; Pb – 0,005; $(K+Na)$ – 0,5 и оборотный раствор СУАЛ-УАЗа состава г/дм³: Al_2O_3 – 149,6; $Na_2O_{общ.}$ – 320,85; SiO_2 – 1,12. В качестве альтернативной активной добавки предложено использование поверхностно-карбонизированной извести (ПКИ) состава в % масс.: 90,54 – CaO ; 0,36 – SiO_2 ; 1,9 – Al_2O_3 ; 0,7 – Fe_2O_3 ; 1,5 – MgO , 5,0 – CO_2 [4].

Основным критерием оценки качества бокситов и выбора конкретного способа их переработки является кремневый модуль. Из литературных источников известно, что при выщелачивании с 1 частью кремнезема теряется 1 часть глинозема и является необратимой потерей процесса в составе ГАСН (гидроалюмосиликат кальция). Поэтому извлечение глинозема в раствор не может быть 100% и не должно превышать расчетного теоретического. В работе использовался боксит с расчетным теоретическим извлечением – 86%,

Теоретическое извлечение рассчитывали по формуле:

$$\eta = (1 - C_{SiO_2} / C_{Al_2O_3}) \cdot 100\%, \quad (3)$$

где C_{SiO_2} , $C_{Al_2O_3}$ – содержание кремнезема и глинозема в боксите в %.

В шихту в процесс выщелачивания вводили кальцийсодержащие

реагенты в количестве 3–10 масс. %. В ходе эксперимента оценивали фактическое извлечение глинозема в раствор и изменение фазового состава красного шлама (см. рис. 1).

3. Обсуждение и результаты

Были получены и исследованы рядом аналитических методов промежуточные продукты производства глинозема с добавкой извести марки «ч.д.а.» и ПКИ. Показано, что известь «ч.д.а.» положительно влияет на параметры процессов производства глинозема из бокситов Тимана, но нецелесообразна добавка извести более 3 масс. %, т.к. наблюдается увеличение потерь глинозема и натрия в составе нерастворимых соединений в красный шлам, тем самым снижая степень выщелачивания за счет вторичных потерь и увеличивая себестоимость производства. Еще одним контролируемым параметром процесса является степень выщелачивания. Наибольшее извлечение было получено при дозировке извести 3 масс. % и составило 86 %. Дальнейшее увеличение дозировки активного реагента только ухудшало показатели процесса.

В случае использования ПКИ, получили увеличение предела выщелачивания глинозема в раствор до 93 % при дозировке 3 %. Как и в первом случае увеличение дозировки ПКИ до 10 % привело к вторичным потерям глинозема в красный шлам и тем самым, снижение степени выщелачивания [5].

Рис. 1 Влияние дозировки кальцийсодержащего реагента на степень выщелачивания боксита Тиманского месторождения. 1 – добавка ПКИ, 2 – добавка извести марки «ч».

С помощью рентгенофазового анализа в красном шламе обнаружена фаза гидросиликата кальция переменного состава $nCaO \cdot mSiO_2 \cdot kH_2O$ ($n=1-5, m=1-3, k=1-3$). Существование этой фазы в

продуктах автоклавного выщелачивания может объяснить улучшение качества алюминатных растворов, поскольку с этим соединением из процесса не выводятся алюминий и щелочь. В литературе существуют данные об образовании моно- и двухкальциевых гидросиликатов в условиях автоклавного выщелачивания. в системе $Na_2O - CaO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ при температуре $T = 280^\circ C$, молярное соотношение $Na_2O : Al_2O_3 > 10$ и соответственно концентрации $Na_2O = 1-40$ % масс., $Al_2O_3 = 1-20$ % масс. [6]. Нами было показано увеличение зоны образования гидросиликата кальция в условиях автоклавного выщелачивания при температуре $T = 220^\circ C$ и каустическом модуле равном 3,6–3,7. При этом количественное содержание гидросиликата кальция в красном шламе увеличивается при увеличении дозировки ПКИ.

4. Выводы

Установлено, что в зависимости от условий получения и вида активизирующей добавки, получаемые красные шламы существенно изменяют свой химический состав и структуру.

Прием использования поверхностно-карбонизированной извести в качестве интенсифицирующей добавки в процессе автоклавного выщелачивания бокситов при производстве глинозема позволяет увеличить степень выщелачивания глинозема в раствор (допускается дозировка не более 3 % масс., при этом степень извлечения составляет 93 %.), которое достигается за счет образования гидросиликата кальция в красном шламе и является перспективной для использования на глиноземных заводах, т.к. позволит проводить контролируемое осаждение в красный шлам сложных нерастворимых соединений, не содержащих алюминий и увеличить при этом полноту использования природных ресурсов. Кроме того, такие исследования позволяют расширить представление о физико-химии направленного фазообразования в многокомпонентных гетерогенных оксидно-гидроксидных системах.

Библиографический список:

1. **Лайнер, А.И.** Производство глинозема / А.И. Лайнер, Н.И. Еремин, Ю.А. Лайнер, И.З. Певзнер. – 2-е изд. – М.: Металлургия, 1978. – 344 с.
2. **Никольская, М.П.** Технология получения глинозема из бокситов: Учебное пособие для получения начального профессионального образования «Аппаратчик-оператор в производстве цветных металлов» и в помощь рабочим глиноземных заводов / М.П. Никольская, Е.В. Кузнецова. – Каменск-Уральский: ГОУ НПО «Профессиональное училище № 15», 2007. – 184с.

3. Реактивы. Кальция оксид. Технические условия: ГОСТ 8677-76. – Взамен ГОСТ 8677-66; введ. 30.06.1977.
4. Пат. **2287496** **Российская Федерация, МПК C04B2/10, F27B21/00**. Способ получения извести и установка для его осуществления / Уфимцев В.М.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО Уральский государственный технический университет – УПИ. – №2005112824/03; заявл. 27.04.2005; опубл. 20.11.2006, Бюл. №32. – 10 с.
5. **Бибанаева, С.А.** Технология получения извести и использование ее при производстве глинозема / С.А. Бибанаева, Н.А. Сабирзянов, В.Н. Корюков, В.М. Уфимцев, С.А. Абакумов // Естественные и технические науки. – 2014. – № 5(73). – С. 164-170.
6. **Сабирзянов, Н.А.** Гидрохимические способы комплексной переработки боксита / Н.А. Сабирзянов. – Екатеринбург: ИХТТ УрО РАН, 2006. – 384 с.