

РАЗДЕЛ II

---

ПРОИЗВОДСТВО  
ГЛИНОЗЕМА

## **ВОВЛЕЧЕНИЕ В ПЕРЕРАБОТКУ НЕКОНДИЦИОННОГО НЕФЕЛИНОВОГО СЫРЬЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ ГЛИНОЗЕМСОДЕРЖАЩИХ ДОБАВОК**

*И.И. Шепелев<sup>1</sup>, Р.Я. Дашкевич<sup>2</sup>, Н.В. Головных<sup>3</sup>, А.Г. Пихтовников<sup>4</sup>,  
С.Н. Горбачев<sup>5</sup>, Н.П. Мухин<sup>4</sup>*

<sup>1</sup> ООО «ЭКО-Инжиниринг», г. Ачинск, Россия

<sup>2</sup> АФ ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Ачинск, Россия

<sup>3</sup> Институт геохимии СО РАН, г. Иркутск, Россия

<sup>4</sup> ОАО «РУСАЛ Ачинск», г. Ачинск, Россия

<sup>5</sup> ОП ООО «РУСАЛ ИТЦ», г. Ачинск, Россия

В Красноярском крае сосредоточены крупные месторождения низкокачественных алюминиевых руд, на базе которых можно полностью удовлетворить потребности сибирской алюминиевой промышленности в глиноземе и дать перспективы для ее дальнейшего развития [1]. Наибольший промышленный интерес представляют нефелиновые руды Кузнецкого Алатау и Горной Шории. Здесь известны около 100 месторождений, изученных с разной степенью детальности (Горячегорское, Белогорское, Медведка, Тулукульское, Андрюшкина речка, Кургусульское и др.). Горчегорское и Белогорское месторождения считаются резервной базой комбината. Подавляющее большинство других месторождений значительно уступают Кия-Шалтырскому месторождению и требуют обогащения [2]. В настоящее время качество нефелиновой руды имеет тенденцию к снижению и по своему составу претерпевает значительные колебания по содержанию ее основного компонента [3]. Решение сырьевой проблемы Ачинского глиноземного комбината (АГК) состоит в концентрировании извлекаемого сырья за счет добавок в него других видов сырья с повышенным содержанием глинозема. Вовлечение в переработку некондиционного нефелинового сырья и формирование новой сырьевой базы должно идти нетрадиционным путем с привлечением других типов сырья и созданием на их основе рудных композиций, состоящих из известных и широко распространенных в Сибири разных типов алюминийсодержащих добавок, а именно: глин, дистен – силлиманитовых концентратов, шлаков металлургических производств, бокситов [2, 4,5, 6]. Учитывая, что срок эксплуатации Кия-Шалтырского нефелинового рудника (КШНР) ограничен, данное направление исследований актуально и может быть востребовано в ближайшую перспективу, которое позволит вовлечь в переработку некондиционные забалансовые нефелиновые руды КШНР с содержанием глинозема – 23–25% и оксида железа в пределах 5,0%, количество которых к настоящему времени достигает 50 млн. тонн. Вовлечение в переработку промотвалов позволит существенно продлить срок эксплуатации КШНР. В качестве одного из объектов исследований нами были взяты каолиновые концентраты Кампановского месторождения, расположенного в Уярском районе. Содержание оксида алюминия в концентрате (~35%). Использование каолиновых концентратов позволит при сравнительно небольших добавках в нефелиновую руду стабилизировать содержание глинозема в сырьевой шихте. Проведенные поисковые исследования показали принципиальную возможность переработки некондиционных нефелиновых руд КШНР с добавками каолиновых глин (табл. 1).

Было установлено, что добавки каолинового концентрата в нефелиновую руду интенсифицируют процесс спекания и выщелачивания нефелиновых спеков, при этом снижается удельный расход рудных смесей, увеличивается выход глинозема.

Другой перспективной глиноземсодержащей добавкой для АГК являются дистен-силлиманитовые концентраты (ДСК), которые получают при обогащении одноименных руд. Особенностью дистен-силлиманитовых руд, в отличие от нефелиновых, является их способность к глубокому обогащению, обусловленная хорошей откристиаллизованностью, и относительно простым вещественным составом, что позволяет сравнительно легко обогащать руды до содержания в концентратах

Таблица 1

**Влияние каолиновых добавок к рудной шихте  
на технологические показатели получения глинозема**

Добавка каолина в рудную шихту, %	Некондиционная нефелиновая руда с содержанием $Al_2O_3$ 24,5 %		
	содержание глинозема в рудной смеси, %	содержание глинозема в спеке, %	извлечение глинозема при стандартном выщелачивании, %
0	24,5	14,79	90,92
10	25,28	14,87	91,98
20	26,06	14,99	93,34
30	28,84	15,14	92,48

55–58 %  $Al_2O_3$  и до 1.5 % оксида железа [1–2]. Дистен-силлиманитовые руды образуют крупные скопления в Сибири, сопоставимые с нефелиновыми. Уже сейчас в Сибири известно более 120 месторождений и проявлений дистен-силлиманитовых руд, которые могут стать (вместе с нефелиновыми рудами) надежной сырьевой базой для глиноземной промышленности, полностью удовлетворяющей потребности в глиноземе алюминиевых заводов Сибири с возможностями дальнейшего увеличения их производительности [2]. Наиболее перспективным с точки зрения промышленного использования следует считать Базыбайское и Нижнемамратское месторождения (юго-западная окраина Восточного Саяна); Кяхтинское и Кварцитовое месторождения, Хоронхойское рудопроявление (Нижнее Забайкалье); Китойское месторождение (Иркутская область); Олекминское и Иманграканское рудопроявления (в зоне БАМа); Безымянное рудопроявление (в районе расположения Кия-Шалтырского нефелинового рудника). Степень изученности перечисленных объектов недостаточна: работы на месторождениях обычно, за редким исключением, останавливались на поисковой или на поисково-оценочной стадии, поэтому нет ни одного месторождения, подготовленного к промышленному освоению. Применительно к дистен-силлиманитовым рудам, геологические прогнозы по которым в Красноярском крае весьма обнадеживающие, разработана комплексная технология их обогащения с получением дистен-силлиманитового концентрата (ДСК) с содержанием глинозема до 55 % и совместной переработки его с нефелиновой рудой. Проведенными исследованиями показано, что добавки ДСК в нефелиновую руду интенсифицируют процесс спекания: начало химического воздействия по данным термографического анализа сдвигается в низкотемпературную область, а температура начала плавления и полной жидкоплавкости шихт с увеличением ДСК в них сдвигаются в высокотемпературную область, что обусловлено снижением содержания оксидов железа в шихте, образующих легкоплавкие эвтектики в изучаемой системе, и увеличением доли алюминатной фазы в спеках, поэтому, площадка спекообразования расширяется с 50 до 120 °С уже при добавке ДСК к нефелиновой руде в количестве 20 %. Широкий температурный интервал спекообразования позволит легко осуществить автоматическое регулирование оптимальной температуры спекания, получать высокопористые спеки со стабильными и наиболее благоприятными физико-химическими свойствами и максимальным содержанием в них растворимых ценных компонентов.

Необходимо отметить, что на Ачинском глиноземном комбинате разрабатываются и другие ресурсосберегающие технологии, направленные на экономию основного минерального нефелинового сырья, которые осуществляются путем вовлечения промышленных продуктов и альтернативных материалов в процесс переработки нефелиновых руд Кия – Шалтырского месторождения. Одно из известных технических решений предусматривает добавку в нефелино-известняковую шихту бокситов (например, Тиманского месторождения – до 3,6 % масс.), но трудности их доставки и ввода в зимнее время сдерживают масштабное внедрение данной технологии. Предложено также использовать для этой цели более доступное вторичное сырье – глиноземсодержащие отходы, что обеспечивает сокращение производственных отвалов и решение экологических проблем. В качестве глиноземсодержащих добавок в шихту опробовано в промышленном масштабе применение шлаков металлургии.

ческих производств. Учитывая, что данные отходы в настоящее время не перерабатываются и складываются, решение проблемы их утилизации считалось наиболее целесообразным с экологической точки зрения [6, 7]. В связи с тем, что эти отходы имели высокое содержание оксида алюминия, было предложено утилизировать их путем вовлечения в сырьевую нефелиново – известняковую шихту при ее спекании во вращающихся печах глиноземного производства. Проведенные промышленные испытания на АГК подтвердили эффективность и практическую целесообразность их введения при переработке некондиционных нефелиновых руд. При получении глинозема значительный интерес представляют шлаки ферротитанового производства, отличающиеся наиболее высоким содержанием оксида алюминия (табл. 2). По химико-минералогической структуре шлак представляет собой сложную кальций-титан-железо-алюминиевую шпинель –  $[CaFeTiAl]AlO_7$ . В настоящее время данные шлаки практически не перерабатываются и складываются.

Таблица 2

**Химический состав материалов шихты**

Наименование материалов	Концентрация компонента, %									
	п. п.п.	R <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>
Нефелиновая руда	4,8	12,6	39,6	8,48	1,38	4,45	26,3	0,4	0,13	0,1
Известняк	42,6	0,0	1,44	53,53	0,66	0,4	0,41	0,06	0,0	0,03
Шлак	0,0	0,0	1,96	12,22	0,0	8,51	57,9	15,0	0,76	0,0

В ходе промышленных испытаний, которые проводились на АГК, был выделен период работы без ввода (период № 1) и с вводом шлака (период № 2) в шихту глиноземного производства. Для этого шлак доставлялся на комбинат в железнодорожных вагонах, которые разгружались в стационарных вагоноопрокидывателях. Выгружаемый шлак с помощью системы конвейеров транспортировался в отделение дробления руды, где осуществлялось его среднее и мелкое дробление в конусных дробилках типа КСД – 2200 и КМД – 2200. Дробленный шлак через систему конвейеров загружался в бункер (V – 600 т), откуда тарельчатым питателем подавался на весоизмеритель, где смешивался с исходной нефелиновой рудой. Рудная смесь поступала в мельницу, в которой осуществлялся совместный размол шлака с нефелиновой рудой на оборотном содовом растворе. Измельченная нефелино-шлаковая пульпа поступала в мешалку, и затем направлялась на переработку в спекательный передел.

Всего в процесс переработки 126200 т нефелинового сырья было введено 7360 т шлака, что составило его содержание в сухой шихте – 2,1 % масс. Отдельные технологические показатели в периоды промышленных испытаний приведены в табл. 3.

Таблица 3

**Технологические показатели глиноземного производства**

Период	Содержание Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> в руде, %	M <sub>щел.</sub> руды, ед.	Содержание Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> в спеке, %	M <sub>изв.</sub> спека, ед.	M <sub>щел.</sub> спека, ед.	Расход мазута, т/ч	Извлечение Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> при выщелачивании, %
№ 1	26,4	0,79	15,81*	1,89	1,08	0,79	85,1
№ 2	26,4	0,79	16,21	1,89	1,08	0,80	85,2

\* при вводе Тиманского боксита содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в спеке 16,34 % масс.

В процессе промышленных испытаний установлено, что ввод шлака в количестве 2,1 % масс. в состав сухой рудной смеси увеличивает содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в спеке на 0,4 % масс. Отрицательного влияния шлака на качество спека не отмечено. В период № 2 величина стандартного извлечения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> из спека не изменилась и осталась на прежнем уровне, что при большем содержании в сырьевой смеси по сравнению с периодом № 1 обеспечивает дополнительный выпуск глинозема. Это подтверждается увеличением выпуска глинозема в период испытаний на 2,6 %.

В связи с тем, что отходы ферротитанового производства содержали соединения титана и хрома, был проведен анализ поведения этих соединений по всей технологической цепочке получения глинозема и содопродуктов. При вводе 2,1 % шлака содержание хрома и титана соответственно увеличивается как в шихте, так и в спеке. В термохимических процессах не установлено заметного отделения данных элементов в газовую фазу, поскольку они находятся в виде конденсированных соединений – хроматов и титанатов. При выщелачивании спеков хром находится в хорошо растворимой форме Cr (VI), и поэтому он практически полностью переходит в технологические растворы. В процессе обескремнивания алюминатных растворов часть соединений хрома поступает в белый шлам. В отличие от хрома соединения титана практически не переходят в белый шлам и концентрируются в алюминатных растворах, что вызвано повышенной растворимостью образуемых при спекании титанатов натрия и калия. В период промышленных испытаний заметного загрязнения данными примесями товарных продуктов не происходило.

Таким образом, технологические исследования показали, что использование повышающих содержание глинозема добавок в нефелиновую руду позволит снизить удельные расходы основных и вспомогательных материалов, неизбежно приведет к повышению выпуска глинозема на установленных в действующем производстве мощностях, к сокращению расхода топлива на переделе спекания и к пропорциональному снижению общей энергоемкости производства.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Семин В.Д., Кирко В.И., Дашкевич Р.Я., Семина З.Ф. Низкокачественные алюминиевые руды Сибири и перспективы их промышленного использования//Сб. материалов Междун. науч.семинара «Инновационные технологии–2001» (Проблемы и перспективы организации наукоемких производств) – г. Красноярск, НИФТИ КГУ – 2001 г., т. 2, с. 161–165.
2. Дашкевич Р.Я. Перспективы расширения минерально-сырьевой базы глиноземной промышленности Сибири//Труды II Всероссийской научно-практической конференции «Достижения науки и техники – развитию сибирских регионов». – Красноярск, 2000 г. – с. 225–226.
3. Данилов Д.А., Пихтовников А.Г., Мухин Н.П., Шепелев И.И. Исследование влияния качества нефелиновой руды на технологию производства глинозема//Сб. докладов II Междун. Конгресса «ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ СИБИРИ–2010» – 2–4 сентября 2010 г. –Красноярск. – с. 412–415.
4. Головных Н.В., Швец А.А., Полонский С.Б. Перспективы использования минеральных отходов теплоэнергетики в производстве глинозема//Цветная металлургия, 2008, № 6. – с. 16–23.
5. Головных Н.В. Бычинский В.А. Шепелев И.И. Тупицын А.А. Физико-химическое обоснование экологически безопасных технологий производства глинозема при переработке алюминиевого сырья по способу спекания//Цветная металлургия, 2005, № 8, с. 15–24.
6. Шепелев И.И. Разработка ресурсосберегающей технологии производства глинозема из нефелинов с использованием в качестве сырьевых компонентов промышленных отходов//Сб. науч. тр. 5-й Междун. научно-технич. конф. «Современные технологии освоения минеральных ресурсов» – Красноярск –2007, – СФУ, 20–30 марта 2007 г., с. 267–273.
7. Шепелев И.И., Пихтовников А.Г., Горбачев С.Н. Утилизация шлаков ферротитанового производства с целью доизвлечения ценных компонентов и охраны окружающей среды//Сб. Материалов Второго Сибирского конгресса по экологии на Байкале –1–4 июля 2010 г. – Байкал-Иркутск, МАНЭБ, 2010 г., с. 189–192.

## ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ ОАО «РУСАЛ АЧИНСК»

*А.В. Ермаков, А.А. Марченко*

ОАО «Сибцветметниипроект» г. Красноярск, Россия

Институт «Сибцветметниипроект» с конца пятидесятих годов прошлого века и по настоящее время принимает непосредственное участие в проектировании сырьевой базы АГК. По его проектам построены Кия-Шалтырский нефелиновый рудник (КШНР) и Мазульский известняковый рудник (МИР) на базе одноимённых месторождений. Достаточно сказать, что оба объекта стоят в ряду крупнейших горнодобывающих предприятий края, проектирование которых является очень сложной инженерной задачей.

На КШНР, помимо горного цеха, были запроектированы мощная дробильно-шихтовальная установка, АБК, жилой посёлок (ныне пос. Белогорск), котельная, ремонтно-складское и гаражное хозяйство, сети электро- водо- и теплоснабжения, канализации, дороги, склады ВМ, объекты соцкультбыта. Первый проект был выполнен в 1960 году (проектная мощность по добыче руды 4,5 млн. т), в 1970 году – технический проект на реконструкцию и увеличение мощности до 6,7 млн. т.

В 1981 году в техно-рабочем проекте «Корректировка проекта и календарный план на 1982–86 гг.» и в 1985 г. – в «Календарном плане горных работ на 1986–1990 гг.» обосновываются окончательные границы карьера.

На МИР институтом запроектированы карьер (проектная мощность по добыче руды 8,5 млн. т), комплекс крупного дробления, АБК, ремонтно-складское и гаражное хозяйство, сети электро-, водо- и теплоснабжения, канализации, дороги, склады ВМ.

Оба предприятия (КШНР и МИР) построены с хорошим качеством, вовремя запущены в эксплуатацию и уже практически 40 лет являются надёжной сырьевой базой АГК. Особая ценность этих предприятий, без которых немислима была бы алюминиевая промышленность в регионе, заключается в том, что они построены на базе уникальных в своём роде месторождений. Нефелиновые руды Кия-Шалтырского месторождения обладают высоким качеством и не требуют предварительного обогащения, а Мазульское месторождение, имея большие запасы флюсовых известняков, находится рядом с АГК. В том числе и по этим причинам красноярский алюминий имеет относительно низкую себестоимость производства.

К сожалению, природная кладовая не бесконечна. По сути уникальных для региона руд Кия-Шалтырского месторождения осталось только на 13 лет. Сколь либо значимые рудопоявления и месторождения нефелинсодержащих пород на юге Красноярского края и Кемеровской области имеются только в районе Кузнецкого Алатау.



Рис. 1. Вид на карьер и отвалы вскрышных пород и разубоженных руд со смотровой площадки Кия-Шалтырского нефелинового рудника (2011 год)



Рис. 2. Горные работы на Мазульском известковом руднике

В результате поисковых и геологоразведочных работ (40–80-е годы прошлого века) в этом районе было выявлено около 100 рудопоявлений и месторождений. Из них по степени изученности, количеству и качеству руд, перспективе прироста запасов, географо-экономическому расположению выделяются два наиболее значимых месторождения: Белогорское (15 км от КШНР) и Горячегогорское (33 км от г. Шарыпово).

Между тем, ни одно из рудопоявлений и месторождений нефелинсодержащих пород на юге Красноярского края и Кемеровской области не могут сравниться по качеству руд с Кия-Шалтырским месторождением. И на Белогорском, и на Горячегогорском месторождении необходимо строительство обогатительных фабрик, что потребует значительных капиталовложений и увеличит себестоимость продукции.

На Белогорском месторождении в результате поисковых работ выделены и околтурены наиболее богатые нефелином разновидности пород щелочно-габброидного ряда. В соответствии с данными технологии обогащения из этих руд можно получить 170 млн. т. концентрата, что обеспечит АГК сырьём на 35 лет. Этот вариант освоения Белогорского месторождения предполагает строительство обогатительной фабрики с мокрым магнитным обогащением. По строительству фабрики с подобной технологией имеются технико-экономические расчёты, а вопрос обогащения Белогорских руд методом рентгено-радиометрической сепарации и сухой магнитной сепарации (РРС+СМС) не изучен. Не рассматривался и вопрос места размещения фабрики: на месторождении, либо на КШНР.

Горячегогорское месторождение представлено сложным по составу массивом нефелинсодержащих пород с крутым падением. В 1955–69 гг. на месторождении была проведена предварительная разведка. Из этих руд можно получить 215 млн. т. концентрата, что обеспечит АГК сырьём на 42 года.



Рис. 3. Выезд сотрудников ОАО «Сибцветметниипроект» совместно с представителями КШНР на Горячегогорское месторождение для отбора проб (2007 год).

Институт «Сибцветметниипроект» совместно с «ВАМИ» в 2007 году просчитывали варианты размещения обогатительной фабрики с технологией мокрого магнитного обогащения, с расположением фабрики на месторождении и на АГК.

Весьма большие капитальные вложения по освоению перспективной сырьевой базы АГК требуют переноса начала освоения Белогорского или Горячегогорского месторождений на более поздний период для чего необходимо максимально увеличить срок эксплуатации КШНР за счет использования разубоженных руд и нефелинизированных габброидов вскрыши. По этой проблеме институт «Сибцветметниипроект» в 2004 году сделал технико-экономические расчёты. К сожалению, продлить срок существования КШНР более, чем на 3–4 года не удаётся, и при этом необходимо вложить в обогатительную фабрику, работающую на разубоженных рудах и нефелинизированных габброидах, 970 млн. руб (показатели 2008 года).

Итак, КШНР может существовать ещё 13 лет, а при условии строительства обогатительной фабрики, работающей на разубоженных рудах и нефелинизированных габброидах, 16 лет. Однако, уже сейчас необходимо осознать, что этот срок весьма незначительный, когда речь идёт об определяющих решениях по сырьевой базе АГК.

Перспективной рудной базой АГК, как говорилось выше, являются Белогорское и Горячегорское месторождения. Запасы Горячегорского месторождения по категориям В+С<sub>1</sub>+С<sub>2</sub>+Р составляют 411,7 млн.т руды. Срок обеспеченности запасами составляет 42 года при годовой производительности карьера 9,8 млн. т.

Нефелиновые руды Горячегорского месторождения характеризуются пониженным содержанием  $Al_2O_3$  и высоким содержанием  $Fe_2O_3$ , что обуславливает неудовлетворительное поведение шихты при спекании и высокий удельный расход спека. Поэтому, для улучшения качества Горячегорской руды был выполнен значительный объем работ по их обогащению с целью снижения содержания  $Fe_2O_3$  в концентрате и повышения содержания  $Al_2O_3$ .

Были испытаны различные методы обогащения: рентгенорадиометрическая сепарация (РРС), магнитная сепарация (сухая и мокрая). Исследования с использованием РРС показали ее неэффективность на рудах Горячегорского месторождения.

Альтернативой замены РРС может быть применение технологии механизированной магнитной рудоразборки (ММР) сухой магнитной сепарацией.

Сепарацию крупнокусковой руды (более 50 мм) ранее не осуществляли из-за отсутствия необходимого оборудования. В настоящее время НТЦ «Магнис ЛТД» (Украина) выпускает магнитные сепараторы, работающие на руде крупностью до 400 мм с производительностью 200–350 тонн/час.

Институтом ОАО «Сибцветметниипроект» совместно с «ВАМИ» просчитаны варианты переработки руды Горячегорского месторождения с использованием технологии мокрого магнитного обогащения. Рассматриваемая технология обогащения руды относительно затратна так как:

- при измельчении руды до крупности 70% – 0,074 мм требуется установка энергозатратного измельчительного оборудования;
- применение большого количества (более 60 ед.) магнитных сепараторов;
- применение хвостохранилища.

Для решения относительно развития перспективной сырьевой базы представляется целесообразным руководству АГК совместно с проектными, исследовательскими и геологоразведочными организациями решить ряд вопросов.

1. Выполнить детальную разведку на Горячегорском месторождении.
2. Провести укрупненные испытания на стенде НТЦ «Магнис ЛТД» представительной пробы руды Горячегорского месторождения с возможностью крупнокусковой сухой магнитной сепарации (СМС). Положительные результаты испытаний позволят кардинально изменить технологию обогащения руд Горячегорского месторождения, значительно снизить затраты на ее переработку.
3. Выполнить ТЭО постоянных кондиций, подсчитать запасы и утвердить их в ГКЗ.
4. Провести изыскания, выполнить проектную и рабочую документацию на строительство ГОКа.

Итак, по самым оптимистическим оценкам, для того, чтобы иметь возможность начать строительство ГОКа на Горячегорском месторождении, необходимо в течение 9–10 лет, начиная уже с настоящего времени, проводить планомерно весь комплекс вышеозначенных работ. Известно, что собственно на строительство подобного крупного ГОКа потребуется 5–7 лет.

## ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НИЗКОКАЧЕСТВЕННЫХ БОКСИТОВ НА АО «АЛЮМИНИЙ КАЗАХСТАНА»

А.Т. Ибрагимов, С.В. Будон, А.Р. Сабитов, Г.К. Абикенова

АО «Алюминий Казахстана», г. Павлодар, Казахстан

На АО «Алюминий Казахстана» с 70-х годов в переработку по технологической схеме «Байер-спекание» подаются бокситы нескольких месторождений: Торгайский (проектное сырье), Белинский, Аятский, и Краснооктябрьский.

В таблице 1 приведено изменение структурного состава бокситового сырья для производства глинозема на АО «АК» к 2011 году, по сравнению с проектом.

Таблица 1

Изменение структурного состава бокситового сырья

Вариант	Структурный состав боксита, %			
	Торгайский	Аятский	Белинский	Краснооктябр.
проект	100	0	0	0
2011 год	7	15	36	42

Химический и минералогический составы сырья приведены в таблицах 2 и 3, из которых следует: по сравнению с торгайским бокситом, в белинском и краснооктябрьском бокситах наблюдается более низкое содержание  $Al_2O_3$ . Также бокситы Краснооктябрьского месторождения характеризуются повышенным содержанием примесей:  $CO_2$ ,  $SO_3$ ,  $FeO$ ,  $C_{орг}$ ; карбонаты в основном представлены в виде сидерита.

Таблица 2

Химический состав бокситов

Место-рождение	Химический состав, %										$\mu_{SiO_2}$ ед.
	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$Fe_2O_3$	CaO	$SO_3$	$CO_2$	$C_{орг}$	Cl	$TiO_2$	FeO	
Торгайск.	44,50	15,9	13,8	0,27	0,29	0,32	0,23	0,21	1,30	0,85	2,80
Белинск.	41,40	10,3	21,2	1,27	0,60	1,79	0,16	0,84	2,15	2,88	4,02
Аятский	44,60	10,7	18,3	0,53	0,34	1,26	0,17	0,15	2,09	2,06	4,17
Красноокт.	42,00	10,9	19,4	0,96	0,70	3,70	0,35	0,41	2,01	5,41	3,85

Таблица 3

Минералогический состав бокситов

Наименование пробы	Минералогический состав, %								
	каолинит	шамозит	гиббсит	гетит	анатаз	кварц	сидерит	гематит	
ТБРУ	27,8	2,6	52,0	2,9	2,9	1,3	0,0	9,4	
Белинский	15,0	1,95	52,3	2,7	2,7	1,0	2,4	18,4	
Аятский	14,4	1,65	56,6	2,6	2,3	1,2	1,4	16,7	
Красноокт.	22,6	2,0	50,9	2,8	2,4	1,2	4,7	11,5	

Бокситовые примеси оказывают негативное влияние на технологию производства глинозема:

– высокое содержание  $CO_2$  в виде минерала сидерита способствует образованию большого количества оборотной соды, нарушению щелочного баланса и вспениванию пульпы на всех переделах;

– повышенное содержание соединений серы в виде пирита и сульфида приводит к повышенному расходу щелочи с образованием балластных потоков сульфатов натрия и калия, осложняет технологию спекания шламовой шихты, усложняется процесс получения галлия по способу цементации из производственных растворов;

– высокое содержание соединений двухвалентного железа (FeO), содержащегося в краснооктябрьском боксите, приводит к ухудшению седиментационных свойств шламов, снижению производительности оборудования на переделах сгущения и фильтрации байеровского шлама, ухудшает качество продукционного гидрата;

– накопление органических примесей в производственных растворах вызывает вспенивание пульп на всех переделах и измельчение глинозема.

Для снижения негативного воздействия примесей на глиноземные переделы на АО «Алюминий Казахстана» разработаны и внедрены новые технологические приемы, позволившие расширить рудную базу предприятия за счет бокситов Краснооктябрьского месторождения и увеличить выпуск глинозема.

В последние годы наблюдается тенденция ухудшения качества добываемых бокситов Краснооктябрьского месторождения: снижается содержание оксида алюминия, растет содержание железа, серы, кремния, углерода и глинистых минералов. Ухудшение качества боксита (снижение кремниевого модуля) способствует увеличению материальных потоков по технологическим переделам, увеличению расходных коэффициентов по сырью, вспомогательным материалам и энергоресурсам, увеличению транспортных расходов по перевозке материалов, увеличению количества отвального шлама и выбросов в атмосферу.

Одной из основных балластных составляющих боксита является оксид кремния в виде глинистой фракции – каолинита, который при производстве глинозема проходит переделы Байера и спекания, вызывая увеличенные расходы материалов и энергоресурсов, и сбрасывается на шламовое поле.

Перспективным направлением снижения затрат на производство глинозема на АО «Алюминий Казахстана» является разработка технологии обогащения боксита Краснооктябрьского месторождения, имеющего самые низкие показатели качества и являющегося по объему запасов основой сырьевой базы предприятия.

Суть технологии обогащения заключается в отмывке каолининовой составляющей боксита с дальнейшей сушкой промытого боксита и сбросом глинистой фракции в отработанные карьеры или в хвостохранилище. Размещение схемы обогащения предполагается на Красногорском руднике, в районе добычи боксита. Принципиальная схема обогащения приведена на рисунке 1.

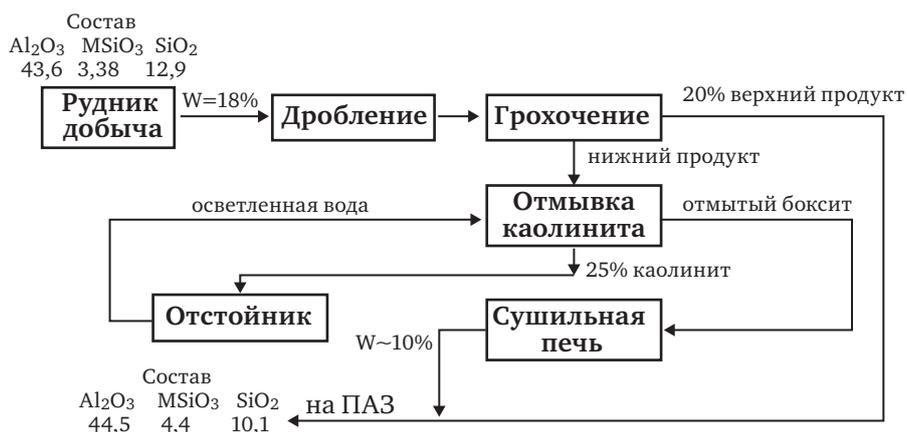


Рис. 1. Принципиальная схема обогащения боксита Краснооктябрьского месторождения

По предлагаемой схеме боксит после дробления до крупности 80–100 мм подвергается разделению на крупную и мелкую части грохочением.

Мелкая часть боксита после грохота подвергается промывке.

Результаты опытно-технологических испытаний по отмывке бокситовой мелочи в пилотной модели моечной машины приведены в таблице 4.

Таблица 4

**Результаты грохочения и отмывки боксита в пилотной модели моечной машины**

Наименование продукта, операции	Доля, %	Состав, %				Msi, ед
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	влажность	
Исходный боксит	100	43,6	12,9	17,1	18	<b>3,38</b>
<b>Грохочение:</b>						
верх	20	44,6	8,9	18,0	15	<b>5,01</b>
низ	80	43,3	13,9	16,9	19	<b>3,12</b>
<b>Отмывка:</b>						
глинистая фракция	25 % от 80	39,1	24,1	14,5	гТВ~90*	<b>1,62</b>
отмытый боксит	60	44,5	10,5	17,7	22	<b>4,24</b>
Обогащенный боксит	<b>80</b>	<b>44,5</b>	<b>10,1</b>	<b>17,8</b>	12	<b>4,40</b>
Примечание: приведено содержание твердого в пульпе, г/л						

Экономическая оценка эффективности от внедрения схемы обогащения боксита, выполненная на основании результатов опытно-технологических испытаний, определяет срок окупаемости строительства в 2,5–3 года при снижении затрат на производство глинозема ~ 20\$/тонну Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> за счет снижения грузоперевозок и балластных потоков по переделам глиноземного производства. Основную затратную часть составляют: компенсация объемов добычи боксита и затраты на сушку отмытой бокситовой составляющей.

Второй перспективной технологией, активную разработку которой применительно к бокситам Краснооктябрьского месторождения в течение последних лет АО «Алюминий Казахстана» проводит совместно с рядом Казахских научных центров и ООО «АЛКОРУС» из Санкт-Петербурга, является гидрохимическая переработка красного шлама ветви Байера.

Необходимость модернизации данной технологической схемы на АО «Алюминий Казахстана» следует обосновать следующими факторами:

- снижение качества добываемых бокситов;
- повышение стоимости мазута, восстановителя и угля;
- повышение стоимости кальцинированной и каустической соды;
- увеличение штрафных санкций за эмиссию загрязняющих веществ в окружающую среду;
- необходимость повышения социальной защиты и повышения заработной платы трудящимся АО «Алюминий Казахстана»;
- рост полной себестоимости глинозема;
- снижение рентабельности производства.

Химизм технологии основан на разложении гидроалюмосиликата натрия красного шлама высокомолекулярными щелочно-алюминатными растворами в присутствии извести в условиях автоклавного процесса с образованием железистых гидрогранатов.

По схеме «Байер – гидрохимическая переработка красного шлама» боксит перерабатывается по технологии Байера, а полученный красный шлам подвергается обработке крепкими растворами NaOH при высоких температурах (в автоклавах) в присутствии извести.

Для снижения материальных потоков в ветви Байера на стадии размолла выводятся железистые составляющие боксита, которые не сбрасываются в отвал, а используются для получения железистой добавки, активизирующей процесс автоклавного выщелачивания красного шлама.

Железистую добавку получают спеканием шихты, в состав которой входят железистые пески, кальцинированная и оборотная сода и известняк.

Процесс термической каустификации проводится в трубчатых вращающихся печах при температуре ~ 950 °С. Полученный клинкер после охлаждения в холодильниках подается на дробление для подготовки смеси для автоклавного выщелачивания.

Смесь клинкера, красного шлама, известкового молока и высокомолекулярного раствора проходит через систему подогревателей, обогреваемых сепараторным паром,

и подается в автоклавы высокого давления на выщелачивание при температуре  $\sim 260^\circ\text{C}$ , (давление в автоклаве  $\sim 3,5$  МПа). Для прогрева пульпы в автоклавах необходим пар давлением  $\sim 4,0$  МПа.

В процессе высокотемпературного выщелачивания высокомолекулярным раствором в присутствии активной железистой добавки из красного шлама в раствор переходят  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Полученный алюминатный раствор подается на синтез трехкальциевого гидроалюмината, а промытый гидрогранатовый шлам сбрасывается в отвал.

Принципиальная технологическая схема приведена на рисунке 2.

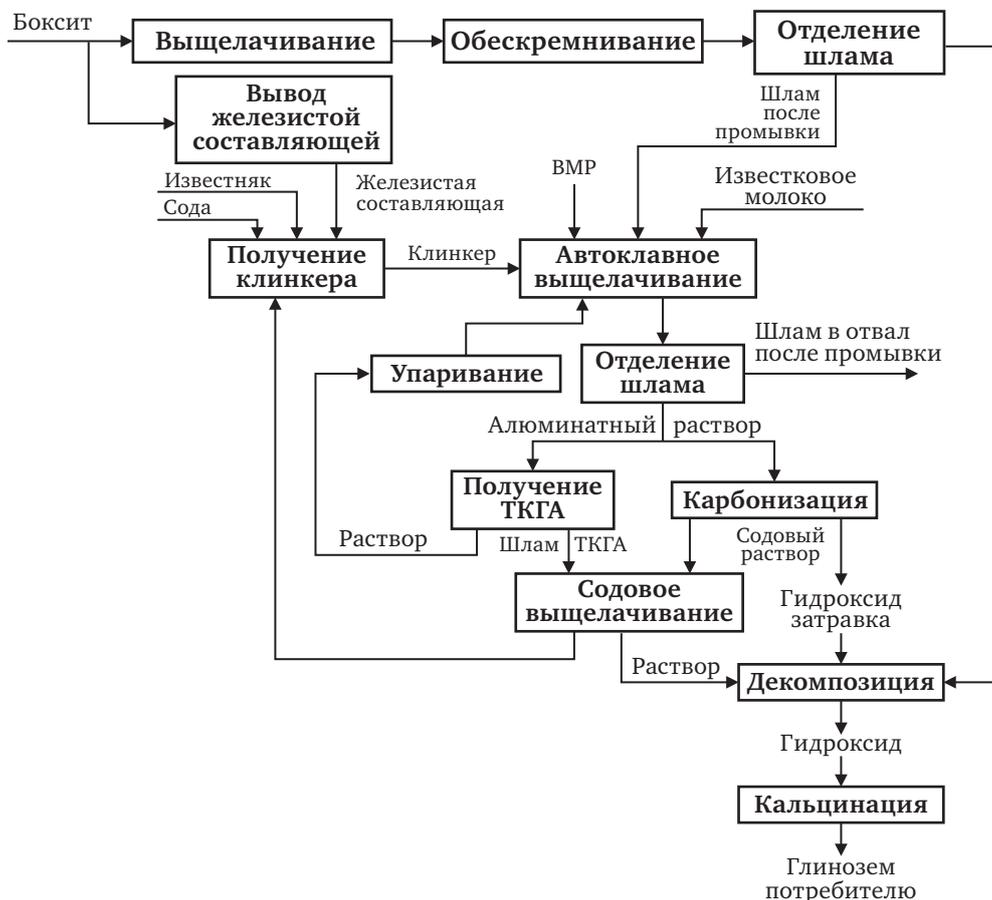


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема производства глинозема по способу «Байер – гидрохимическая переработка красного шлама»

Синтез трехкальциевого гидроалюмината (ТКГА) проводится с целью извлечения из раствора  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , выщелоченного из красного шлама, в виде твердого продукта и получения возвратного высокомолекулярного раствора.

ТКГА подается на регенерацию (обработка содовым раствором) для извлечения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в виде алюминатного раствора с каустическим модулем  $\sim 1,6$  для последующего разложения его на декомпозиции. Известковый шлам используется повторно на узле синтеза ТКГА.

Концентрирование растворов для повторного использования производится упариванием с выводом примесей.

Внедрение данной технологии предполагается производить без остановки производства, поэтапно заменяя процесс спекания красного шлама на гидрохимическую переработку.

С внедрением данной технологии из действующего производства выводится передел спекания, высвобождающиеся печи могут быть переведены на производство извести, используемой в данной технологии, или на производство других видов продукции, как например, цветной цементный клинкер, портланд-цемент высоких марок, специальные минеральные порошки.

Новый химический передел переработки красных шламов позволит увеличить степень извлечения глинозема из сырья, уменьшить расход соды, снизить расход электроэнергии, сократить выбросы в атмосферу окислов углерода и азота. В качестве отвального продукта можно получить экологически безопасный гидрогранатовый шлак, пригодный для производства различных видов товарной продукции.

В настоящее время по технологическим разработкам выполнен расчет материального баланса производства, составлен перечень и характеристики необходимого оборудования, разработаны объемно-планировочные решения опытного варианта схемы.

Модернизация производства с переводом на гидрохимию не потребует существенного увеличения расхода пара, электроэнергии, а, следовательно, большой модернизации ТЭЦ и других объектов инфраструктуры. Все новые объекты будут построены на территории АО «Алюминий Казахстана», без выделения дополнительных площадей.

Таким образом, внедрение технологии обогащения боксита Краснооктябрьского месторождения для переработки в ветви Байера с последующим извлечением  $Al_2O_3$  из красного шлама по гидрогранатовой технологии позволит существенным образом изменить производственную ситуацию на АО «Алюминий Казахстана».

## ПРОБЛЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕСОЧНОГО ГЛИНОЗЕМА ПРИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ НЕФЕЛИНОВ

*В.М. Сизяков*

Санкт-Петербургский государственный горный университет (СПГГУ),  
г. Санкт-Петербург, Россия

Перевод отечественных глиноземных заводов на выпуск песочного глинозема является в настоящее время одной из самых важных задач алюминиевой промышленности России. Использование песочного глинозема дает существенные технологический и экологический эффекты как в системе старого электролиза (электролизеры бокового и верхнего токоподводов), так и современного (мощные и сверхмощные электролизеры на силу тока 160–180 кА и 250–300 кА с обожженными анодами).

Песочный глинозем, обладая высокоразвитой поверхностью (80–90 м<sup>2</sup>/г), небольшим содержанием  $\alpha$ -фазы  $Al_2O_3$  (6–8%), минимальным количеством пылящих фракций «-45 мкм» (6–8%), прочностью сросшихся радикалов гиббсита  $Al(OH)_6^{3-}$  (прочность кристаллов в 2 раза выше, чем рядовых отечественных глиноземов недопрокаленного типа), отличной текучестью (угол естественного откоса 33–36°), обеспечивает следующие основные преимущества при электролизе криолит-глиноземных расплавов:

- 1) высокую скорость растворения в электролите;
- 2) эффективное улавливание фтора в системе сухой газоочистки;
- 3) надежную работу систем автоматического питания ванн глиноземом любых конструкций (системы АПГ);
- 4) исключение натирания пылящих фракций.

Следует кратко остановиться на преимуществе высокой скорости растворения песочного глинозема в криолит-глиноземных расплавах, ибо этот вопрос даже среди специалистов иногда не находит полного понимания.

Только песочный глинозем обеспечивает принципиально новый уровень выхода по току 93–95% (вместо традиционных величин 88–89%). Дело заключается в том, что современный электролиз алюминия с целью обеспечения высокого выхода по току ведется на непривычно низких криолитовых отношениях ~2,1–2,2 (вместо традиционных 2,6–2,7). В кислом электролите за счет существенного избытка  $AlF_3$  подавляется активность  $NaF$  и, следовательно, резко сокращается основная статья потерь тока, вызванная реакциями обмена фторида натрия  $NaF$  с алюминием в электролите [1]. Но для того, чтобы преодолеть «сопротивление» одноименного иона  $Al^{3+}$  (ведь в электролите большой избыток ионов  $Al^{3+}$  за счет повышенной концентрации  $AlF_3$ ), электролиз ведут при низких концентрациях  $Al_2O_3$  в расплаве электролита 3–4%, применяя быстрорастворимый песочный глинозем. Скорость усвоения песочного глинозема в электролите в составе химического соединения  $NaAlOF_2$  в 4–5 раз выше, чем недопрокаленного глинозема.

На недопрокаленном глиноземе принципиально невозможно вести электролиз алюминия при низких криолитовых отношениях, такой глинозем при к. о. 2,1–2,2 постоянно осаждался бы в виде боковых и донных настелей. Поэтому на недопрокаленном глиноземе ни при каких условиях нельзя выйти на упомянутый новый уровень выхода по току 93–95%.

Впервые с проблемой песочного глинозема на наших заводах автор настоящей работы выступил с обобщенным докладом института ВАМИ на Совете директоров алюминиевой промышленности в г. Павлодаре в октябре 1979 г. В докладе подчеркивалось, что разработка технологии песочного глинозема в условиях глиноземных заводов СССР потребует нестандартных решений, вызванных сложным химическим составом высококонцентрированных алюминатных растворов байеровских заводов и объективно сложным технологическим переделом карбонизации (с позиций управления процессом кристаллизации  $Al(OH)_3$  в 3-фазной системе газ – жидкость – твердое) на предприятиях по комплексной переработке нефелинов.

Программа работ глиноземщиков в то время не нашла должного понимания со стороны электролизных заводов. Главным образом, это было связано с неправильной ценовой политикой Минцветмета СССР и государства в целом в области глинозема и алюминия; кроме того, отсутствие конкуренции также никак не стимулировало работы по песочному глинозему.

В настоящее время острота ситуации с песочным глиноземом очевидна, другой глинозем в недалекой перспективе просто трудно будет продать, особенно имея в виду колоссальный напор производителей песочного импортного глинозема; алюминиевая промышленность России обеспечивается собственным глиноземом всего на 40% [2].

Ближе всего к решению основных вопросов технологии песочного глинозема стоит сейчас Пикалевский глиноземный комбинат (в настоящее время ЗАО «БАЗЭЛ Цемент – Пикалево») [3, 4].

В части теории и технологии выполнен значительный комплекс исследований по разработке стабилизационных режимов получения песочного глинозема.

В работе применяли методы молекулярной спектроскопии (Раман-спектры комбинационного рассеяния, ИК-спектры поглощения в оберточной области) метод электронных переходов в УФ-спектрах, метод вискозиметрических определений, метод ЯМР ядер  $^1\text{H}$ ,  $^{27}\text{Al}$ . Резонанс ядер  $^{27}\text{Al}$  наблюдался на частоте 7,504 МГц, химические сдвиги  $^{27}\text{Al}$  ( $\delta$ ) определены частотным методом относительно внешнего эталона  $-1,5$  М водного раствора  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  с погрешностью  $\pm 0,5 \div 1$  м. д. [5–9].

Спектры КР измеряли на спектрометре ДФС-52,  $\lambda_{\text{в}} = 514$  нм аргонового лазера в области частот  $100\text{--}1200$   $\text{см}^{-1}$ . ИК-спектры измерены в области  $500\text{--}1500$   $\text{см}^{-1}$  на спектрометре Hilger H-800 с призмой NaCl, материал для окон – KRS-5; в оберточной области  $4000\text{--}10000$   $\text{см}^{-1}$  ИК-спектры измерены на спектрометре МКС-14 в термостатированных кюветках с толщиной слоя 10 мм. УФ-спектры поглощения измерены в диапазоне  $200\text{--}3000$  нм на спектрофотометре Перкин-Эльмер.

Исследования по уточнению механизма индукционного периода образования зародышей  $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$  – предтечи кристаллизующегося гиббсита  $\text{Al}(\text{OH})_3$  проводили путем изучения структурных особенностей алюминатных растворов в процессе карбонизации с позиций микронеоднородности растворов электролитов и реализующихся в них функциональных переходов по мере усложнения гидроксокомплексов  $\text{Al}(\text{III})$  с учетом внешнесферных взаимодействий, при этом применяли сочетание вискозиметрического метода с методом молекулярной спектроскопии (комбинационное рассеяние света). Концентрацию алюминатных растворов в процессе карбонизации меняли от  $100$   $\text{г/дм}^3$  до  $0,0$   $\text{г/дм}^3$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Вискозиметрические данные представляли в виде относительных величин  $\eta_{\text{отн.}} = \eta_{\text{раствора}}/\eta_{\text{H}_2\text{O}}$ .

Спектры КР измеряли на спектрометре ДФС-52,  $\lambda_{\text{в}} 514$  нм аргонового лазера, в области частот  $100\text{--}1200$   $\text{см}^{-1}$ .

Обработку данных  $\eta_{\text{отн.}}$  в виде полиномов проводили методом наименьших квадратов.

На основании полученных данных был сделан вывод о том, что отдельные участки кривой  $\eta_{\text{отн.}} = f(C)$  описываются различными уравнениями. Ранее в наших работах в спектрах КР в таких же растворах были обнаружены своеобразное поведение контура полосы колебаний  $\nu(\text{Al-O})$  и аномальный ход зависимости  $I_{\text{Al-O}}[\text{Al}(\text{OH})_4^-] = f(C_{\text{Al}^{3+}})$ .

Основываясь на идее Д. И. Менделеева о существовании в растворах соединений растворителя с растворенным веществом [10], т. е. соединений, например, типа  $[\text{Na}^+ - \text{Al}(\text{OH})_4^-]$ , мы представили данные по вязкости растворов и интенсивности соответствующих полос ( $620$   $\text{см}^{-1}$ ) валентных колебаний (Al-O) мономерной гидроксоформы  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  в виде производных по концентрации  $\eta'_{\text{отн.}}$ ,  $\eta''_{\text{отн.}}$ ,  $I'_{620}$ , полученных графически как тангенсы углов наклона касательных к соответствующим точкам на экспериментальных зависимостях  $\eta_{\text{отн.}} = f(C)$  и  $I_{620} = f(C)$  [11].

В результате математической обработки экспериментальных данных и применяя метод структурной аналогии, установлено следующее.

При концентрации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ниже  $60$   $\text{г/дм}^3$  интенсифицируется процесс ассоциации ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ , начинают формироваться синботактические группы зарождающихся димерных форм контактных ионных пар  $\text{Na}^+ - \text{Al}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{K}^+ - \text{Al}(\text{OH})_4^-$ .

Природа указанных димерных образований имеет особенности, связанные с природой катиона. Формирование синдиотактических групп с включением  $K^+$  обусловлено возможностью образования водородных связей ионов  $OH^-$  с молекулами воды. Поэтому вхождение калия в эти группы будет структурно-вынужденным из-за малого сродства  $K^+$  к воде.

Иначе обстоит дело с  $NaOH$ . Энергия взаимодействия  $Na^+$  с водой такая же, как энергия водородной связи в воде (в отличие от  $K^+$ , у которого она меньше). По этой причине  $Na^+$  принимает полноценное участие в формировании групп  $Na^+ - Al(OH)_4^-$ , причем это не контактные взаимодействия противоионов, а гидратно-разделенные, именно здесь зарождаются надмолекулярные структуры, подготавливающие кристаллизацию твердой фазы, тем более, что в реальных алюминатных растворах соотношение между  $Na_2O$  и  $K_2O$  явно в пользу первого оксида  $\sim (3 \div 4) : 1$ . В традиционном процессе высокотемпературной карбонизации при  $85^\circ C$  в надмолекулярные структуры встраивается ангидридная группа  $CO_2$  и зародыш в момент раздела фаз имеет состав алюмокарбоната натрия  $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2CO_2 \cdot 2H_2O$  (рис. 1) игольчатой формы. Если не остановить ход образования зародышей в виде алюмокарбоната, то процесс дальнейшей кристаллизации пойдет по пути перехода  $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2CO_2 \cdot 2H_2O$  в гиббситовые радикалы  $Al(OH)_6^{3-}$ , но через псевдоморфизм гиббсита по алюмокарбонату, и в результате получатся конгломераты сросшихся обломков пластин и иголок в форме так называемых «ежиков» (рис. 2).

Для исключения игольчатых алюмокарбонатов и направления процесса образования зародышей гиббсита по схеме полимеризации радикалов  $Al(OH)_6^{3-}$  имеется два способа:

1) снижение температуры карбонизации и 2) ввод в алюминатный раствор малых добавок модификаторов роста и упрочнения кристаллов  $Al(OH)_3$  на основе кальцийсодержащих соединений.

Анализ результатов исследований первого способа показывает, что при пониженной температуре  $60^\circ C$  с изменением концентрации  $NaOH$  в процессе карбонизации в алюминатном растворе положение максимума полосы мономера  $620\text{ см}^{-1}$  и ее полуширина не меняются. В то же время положение полосы в области частот  $690\text{--}740\text{ см}^{-1}$  нестабильно, с уменьшением концентрации  $NaOH$  изменяется и ее полуширина. Это служит доказательством присутствия нескольких частот рассеяния в этом интервале. Более подробные исследования показали, что действительно суммарный контур  $690\text{--}740\text{ см}^{-1}$  содержит по крайней мере две компоненты:  $700\text{--}710\text{ см}^{-1} - \nu_s (Al-O)$  концевых групп  $AlO_3$  димера  $Al_2O(OH)_6^{2-}$  и  $720\text{ см}^{-1} - \nu_{as} (Al-O)$  асимметричного мономера  $Al(OH)_4^-$ , участвующего в реакции получения незаряженных гидратированных асимметричных частиц  $(OH)_3AlOH_2$ . Поэтому смещение равновесия реакции образования димера по мере снижения концентрации  $NaOH$  ведет к сложным изменениям контура полосы  $690\text{--}740\text{ см}^{-1}$ , причем поведение второй компоненты симбатно полосе  $620\text{ см}^{-1}$ , т. к. обе принадлежат одной структуре.



Рис. 1. Зародыши алюмокарбоната натрия  $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2CO_2 \cdot 2H_2O$ . Увеличение  $\times 1000$

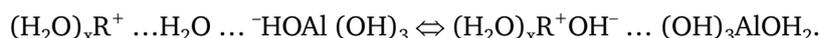


Рис. 2. Начало традиционного процесса карбонизации ( $85^\circ C$ ) – кристаллизация  $Al(OH)_3$  через иголки и «ежики». Увеличение  $\times 1000$

Таким образом, поведение параметров в спектрах комбинационного рассеяния (КР) позволяет утверждать, что процессы в алюминатных растворах при снижении их стойкости (с уменьшением концентрации NaOH в процессе карбонизации) приводят к увеличению доли незаряженных асимметричных частиц  $(\text{OH})_3\text{AlOH}_2$ , полимеризация радикалов этих частиц  $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$  через сольватные оболочки между ними дает конечный результат – образование зародышей гиббсита.

Такой механизм подтверждается и исследованиями УФ-спектров алюминатных растворов в процессе карбонизации. В УФ-спектрах наблюдается полоса 230 нм, обусловленная поглощением  $\text{OH}^-$ -групп (перераспределение  $\text{OH}^-$ -групп и сольватных групп), хотя свободная щелочь скомпенсирована при измерении спектров.

Это объясняется тем, что дополнительные ионы  $\text{OH}^-$  могут образовываться по реакции протонного обмена [7]



Именно перенос заряда по схеме  $\text{OH}^- \rightarrow \text{R}^+(\text{H}_2\text{O})_x$  обуславливает поглощение в коротковолновой области спектра, а перенос заряда типа  $(\text{OH})_3^{3-} \rightarrow \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3^{3+}$  дает рефлекс в длинноволновой области – 265÷280 нм. Взаимодействие  $\text{OH}^- \rightarrow \text{R}^+(\text{H}_2\text{O})_x$  чувствительно к межмолекулярным процессам. Оно протекает с одновременным участием  $\text{OH}^-$ -ионов в Н-связях сольватных оболочек, а взаимодействие  $(\text{OH})_3^{3-} \rightarrow \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3^{3+}$  непосредственно предшествует образованию зародышей гиббсита.

Смещение равновесия в алюминатном растворе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$  – равновесие  $\rightarrow \text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$  необходимо осуществлять в режиме негазации (т. е. в байеровских условиях) при снижении температуры методом вакуум-охлаждения; при этом, чем больше экспозиция алюминатного раствора без газации, тем большее количество гиббситовых зародышей  $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$  образуется в растворе; исследования показывают, что минимальное время выдержки составляет 2 ч, оптимальное – 4–6 ч. На этой стадии в негазируемый раствор вводится затравка гидрата из содо-щелочной ветви при затравочном отношении 0,1÷0,2.

«Низкотемпературная» карбонизация алюминатных растворов в содовой ветви (60°C) внедрена в производство. За счет этого освоено на Пикалевском глиноземном комбинате выпуск крупнозернистого глинозема Г000 К с содержанием фракции «<45 мкм» не более 25% (рис. 3).

По второму направлению исследований определяли влияние на крупность и прочность кристаллов  $\text{Al}(\text{OH})_3$  различных кальцийсодержащих добавок.

Здесь основное внимание уделяли оценке нового модификатора – смеси гидрокарбоалюмината кальция (ГКАК)  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{CO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CaCO}_3$ , обозначим его для краткости как «ГКАК –  $\text{CaCO}_3$ ».

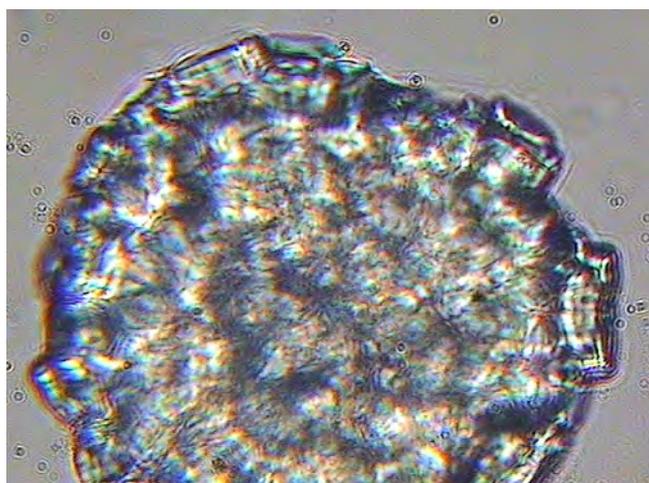


Рис. 3. Микроструктура агрегатов гидроксида алюминия Пикалевского глиноземного комбината в технологии получения крупнозернистого глинозема.  
Увеличение  $\times 650$

### Синтез комбинированного модификатора (осуществляется безобжиговым способом)

В качестве карбонатного компонента используется пикалевский известняк с содержанием  $\text{SiO}_2 \sim 1\%$ .

Известняк измельчается до крупности  $-80$  мкм, остаток на сите  $0,08$  мм  $\sim 0,5\%$ . Известняк обрабатывается алюминатным раствором  $100$  г/л  $\text{Na}_2\text{O}_k$ ,  $\alpha_k - 3,3$  при температуре  $70^\circ\text{C}$  в течение  $60$  минут при Ж:Т =  $10:1$ . На основании изотерм метастабильного равновесия в системе  $\text{CaCO}_3 - \text{NaAl}(\text{OH})_4 - 4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{CO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O} - \text{NaOH} - \text{C}_3\text{AH}_6 - \text{H}_2\text{O}$  конечный продукт синтеза будет иметь состав:  $50\%$   $\text{CaCO}_3$  и  $50\%$  ГКАК.

Идентификацию нового модификатора осуществляли методами рентгеноструктурного, петрографического анализа, а также с помощью ИКС.

Эксперименты по получению крупнозернистого глинозема включали:

- сверхглубокое обескремнивание исходных алюминатных растворов до кремневого модуля  $50000$  ед.;
- карбонизацию в оптимальном режиме с вводом затравки  $-45$  мкм, при затравочном отношении  $0,2$  при температуре  $60^\circ\text{C}$ ; затравка вводилась в негазируемый раствор с экспозицией  $2$  ч; I карбонизация –  $4$  ч, байеровская декомпозиция –  $4$  ч, II карбонизация –  $4$  ч.

Дозировку модификатора производили на стадии индукционного периода. Предварительно провели опыты по упрощенной схеме с исключением байеровской декомпозиции для сравнительной оценки модификаторов.

Алюминатные растворы для опытов получали путем выщелачивания пикалевского спека. Для затравки использовали промышленный гидрат « $-45$  мкм».

Предварительно алюминатные растворы обескремнивания сначала в автоклавах до кремневого модуля  $350-400$  ед., затем карбоалюминатным методом до  $M_{кр} - 4000$  ед. Результаты сравнительных опытов представлены в таблице 1.

Таблица 1

#### Влияние различных кальцийсодержащих модификаторов на грансостав гидрата

Дозировка по  $\text{CaO}_{\text{акт}}$   $0,05\%$ .

Исходный алюминатный раствор, г/л:  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 102,5$ ;  $\text{Na}_2\text{O}_y - 15,4$ ;  $\alpha_k - 1,52$

№ п. п.	Модификатор	Дисперсный состав гидроксида алюминия, мкм, %			
		+100	-45	-10	-5
1	0	0,0	27,5	18,8	12,8
2	Известняк, $1\%$ $\text{SiO}_2$ (пикалевский)	2,5	16,8	14,2	10,4
3	ГКАК (пикалевский)	0,8	15,6	12,6	9,7
4	$\text{CaCO}_3$ (шлам каустификации)	1,6	18,4	16,0	14,2
5	ГКАК + $\text{CaCO}_3$ (синтезированный)	6,4	8,2	6,6	4,1

Как следует из таблицы, наилучшие результаты дает комбинированный модификатор, синтезированный  $\text{CaCO}_3 + \text{ГКАК}$ .

Последующие опыты с комбинированным модификатором проводили по полной программе (байеровская декомпозиция в середине процесса карбонизации  $4$  час, исходные растворы содержали следы  $\text{SiO}_2$ ,  $M_{кр} = 50000$  ед.).

Выполненные исследования свидетельствуют о высокой эффективности нового комбинированного модификатора. Результаты экспериментов приведены на рисунках 4 и 5.

Данные экспериментов дают конкретные результаты по влиянию комбинированного модификатора на крупность кристаллов гидрата, полученного методом карбонизации глубокообескремненных алюминатных растворов.

При дозировке  $0,05-0,06\%$  модификатора по  $\text{CaO}_{\text{акт}}$  выход лимитирующей пылящей фракции  $-45$  мкм уменьшается до  $2,5\%$ , выход фракции  $-5$  мкм составляет при этом  $0,8\%$ . Прочность кристаллов по методике ВАМИ–Алкоа (снижение натирания фракции  $-45$  мкм в контуре замкнутого цикла) увеличилась в  $2$  раза.

При увеличении дозировки флокулянта мы не наблюдаем ухудшения дисперсионного состава гидрата в отличие от предыдущих работ (Тесля В.Г., Исаков А.Е.,

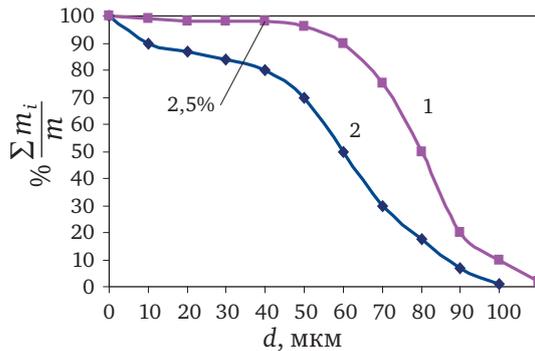


Рис. 4. Влияние модификатора  $\text{CaCO}_3 + \text{ГКАК}$  на дисперсный состав гидроксида алюминия  
1 – добавка модификатора 0,06% по  $\text{CaO}_{\text{акт}}$ ; 2 – без добавки

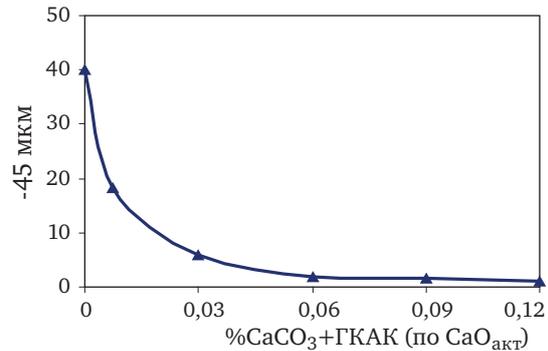
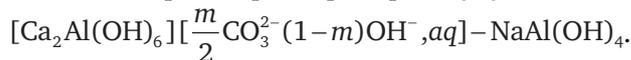


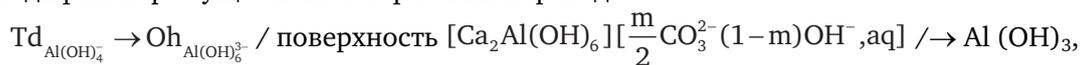
Рис. 5. Влияние количества модификатора  $\text{CaCO}_3 + \text{ГКАК}$  на крупность гидрата

Давыдов И. В.), где зависимость содержания фракции –45 мкм от количества дозировки проходит через минимум [12–14]. Мы связываем это с глубокой очисткой раствора от кремния.

На основании ранее выполненных исследований предложен механизм участия комплексного известково-карбоалюминатного модификатора в формировании структуры гидроксида алюминия. Его сущность заключается в протекании реакции декаустификации и последующем взаимодействии ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  с алюминатным раствором, что приводит к структурированию в алюминатном растворе прообразующей системы (без фиксации зародыша)



Компонентом этой системы являются гиббситовые радикалы  $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ , которые в глубокообескремненных растворах [15] легко полимеризуются с образованием частиц коллоидных размеров, последние, в свою очередь, упрочняют зародыш  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , возникающий при гидролизе алюминатного раствора. Вся сложная цепочка взаимодействий протекает с участием активных центров на той части модификатора, которую представляет ГКАК. Уходя из сферы влияния  $\text{Ca}^{2+}$ , гиббситовые радикалы освобождают зону вблизи поверхности ГКАК для очередного структурирования алюминатного раствора в отношении  $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ . Таким образом, через комбинированный модификатор осуществляется фазовый переход



в котором поверхность ГКАК, точнее, ее активные центры обеспечивают элементы гетерогенного катализа в отношении симметричного подобия ионной структуры кристаллообразующей среды и твердой фазы.

На основании проведенного анализа можно сделать вывод о том, что формирование структуры осадка гидроксида алюминия происходит под воздействием факторов реального кристаллообразования, изменяющих механизм роста кристаллических индивидов и агрегатов, вызывающих существенные различия в свойствах образующихся продуктов. Понимание этих процессов позволяет оптимизировать режим осаждения и прогнозировать свойства синтетического гиббсита и глинозема, что было показано при опробовании элементов технологии получения глинозема песочного типа на Пикалевском глиноземном комбинате [15].

Синтезированные гидраты были кальцинированы в лабораторной силитовой печи с получением глинозема. Были измерены технические характеристики этого глинозема: угол естественного откоса, 33°; содержание  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ –6%; поверхность 96 м<sup>2</sup>/г; текучесть 10 сек (вместо 25 сек. рядового пикалевского глинозема); содержание фракции –45 мкм 2,5–4,0%; содержание фракции +100 мкм 6–7%; прочность соответствует металлургическому песочному глинозему Alcoa, что все вместе говорит о том, что разработанная технология обеспечивает получение карбонизационного глинозема, отвечающего лучшим мировым стандартам. Оценка прочности методом

обработки пробы глинозема (гидрата) ультразвуком, как это делается в диссертации Давыдова В.И. [14], недостаточна. То, что получается хорошо по методу ультразвука, после имитации прохождения глинозема через транспортные системы, узлы дозировки и затарки дает не очень высокие результаты по прочности, натирание мелочи возрастает с 8% до 25–28,0%. По нашему мнению, прочность необходимо оценивать по методу Alcoa, где измеряется добавка мелочи –45 мкм после циркуляции глинозема в контуре трубы 25 мм с помощью специального насоса в течение 2 минут.

Диаграмма прочности глиноземов по методу Alcoa, полученных карбонизацией алюминатных растворов с различными модификаторами  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , ГКАК,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3 + \text{ГКАК}$ , приведена на рис. 6, здесь же приведена прочность песочного глинозема Alcoa (I) – sandy alumina.

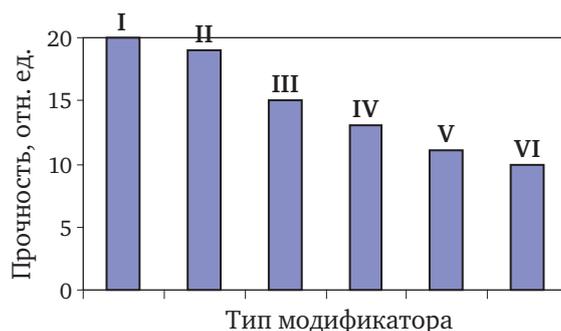


Рис. 6. Прочность глиноземов по методу Alcoa с различными модификаторами: I – эталон сравнения, глинозем Alcoa; II –  $\text{CaCO}_3 + \text{ГКАК}$ ; III –  $\text{CaCO}_3$ ; IV – ГКАК; V –  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ; VI – карбонизационный глинозем без модификатора

Как следует из рис. 5, практически на одном уровне с глиноземом песочного типа Alcoa находится карбонизационный глинозем с добавкой нового комбинированного модификатора (ГКАК+ $\text{CaCO}_3$ ). С приведенными данными корреспондируются результаты электронно-микроскопических исследований. Полученный модифицированный карбонизационный глинозем с прочной структурой кристаллов агломерационного типа приближается к байеровскому песочному глинозему (рис. 7 и 8).



Рис. 7. Декомпозиционный глинозем; прочность 20 ед.



Рис. 8. Карбонизационный глинозем; прочность 19 ед.

Разработанная технология получения карбонизационного супер-глинозема песочного типа высокой прочности подготовлена практически к промышленным испытаниям и внедрению на Пикалевском глиноземном комбинате, она внедрена в проект нового завода «КПНК «ФосАгро».

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ветюков М. М., Цыплаков А. М., Школьников С. Н. Электрометаллургия алюминия и магния. М., Metallurgia, 1987. 320 с.
2. Сизяков В. М. Проблемы развития производства глинозема в России. Сб. докладов I Международного Конгресса «Цветные металлы Сибири – 2009». г. Красноярск, 8–10 сентября 2009 г. С. 120–134.
3. Сизяков В. М. Модернизация технологии комплексной переработки кольских нефелиновых концентратов на Пикалевском глиноземном комбинате. Сб. докладов II Международного Конгресса «Цветные металлы-2010». г. Красноярск, 2–4 сентября 2010. С. 267–269.
4. Сизяков В. М., Кузнецов А. А. Цветные металлы, № 9, 1999. С. 74–78.
5. Сизяков В. М., Мюнд Л. А., Захаржевская В. О. Новое о природе алюминатных растворов. Наука в Санкт-Петербургском государственном горном институте. СПб.: Изд. СПбГИ, Сб. научных трудов, 1998. Вып. 3. С. 299–310.
6. Сизяков В. М., Мюнд Л. А., Захаржевская В. О./ЖПХ. 1992. Т. 65. № 1. С. 23–28.
7. Сизяков В. М., Волохов Ю. А., Довбыш Н. Г. Light Metals, AIME. 1983. USA. С. 246–253.
8. Сизяков В. М., Мюнд Л. А., Бурков К. А. Тез. докл. Всесоюзной конференции «Химия внешнесферных комплексных соединений». Красноярск, 1983. С. 149.
9. Бурков К. А., Сизяков В. М., Мюнд Л. А. Проблемы современной химии координационных соединений. 1978. Вып. 6. С. 20–42.
10. Менделеев Д. Исследование водных растворов по удельному весу. СПб.: Тип. В. Демакова, 1887. 520 с.
11. Мюнд Л. А., Сизяков В. М., Хрипун М. К. ЖОХ, 1995. Т. 65. Вып. 6. С. 911–916.
12. Исаков А. Е. Диссертация канд. техн. наук/СПбГИ. СПб, 2001.
13. Тесля В. Г. Диссертация канд. техн. наук//ЛГИ им. Г. В. Плеханова, Л., 1985.
14. Давыдов В. И. Диссертация канд. техн. наук/СПбГИ, СПб, 2006.
15. Сизяков В. М. Отработка технологии получения крупнозернистого глинозема в промышленных условиях/В. М. Сизяков, А. А. Кузнецов, Е. А. Беликов, С. Н. Макаров//Записки Горного института/Санкт-Петербургский горный институт. СПб, 2006. Т. 169. С. 23–27.

## ИНТЕНСИФИКАЦИЯ КАРБОАЛЮМИНАТНОГО ОБЕСКРЕМНИВАНИЯ АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ

Е.В. Сизякова, Е.С. Кононенко

Санкт-Петербургский государственный горный университет (СПГГУ),  
г. Санкт-Петербург, Россия

В результате большого количества экспериментальных работ [1–4] был исследован и доказан неожиданный по своему эффекту универсальный принцип активирующего воздействия на глубокое обескремнивание гидрогранатового шлама, введенного в алюминатный раствор с некоторым опережением перед реакцией взаимодействия непосредственно гидрокарбоалюмината кальция (ГКАК) –  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{CO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  с кремнеземом. Этот принцип был проверен на самых различных алюминатных растворах и карбоалюминатах, синтезированных на основе карбонатного сырья Ачинского глиноземного комбината (Мазульское, Кия-Шалтырское месторождения известняков), Пикалевского глиноземного комбината (Пикалевское месторождение), ряда зарубежных месторождений (Сан-Карлос, Мексика; Болгарово, Болгария; Хургада, Египет и др.) [2].

Одновременно неоднократно был проверен в лабораторных и промышленных условиях и «упрощенный» вариант этого принципа при одновременном вводе гидрогранатового шлама и карбоалюмината кальция, в результате чего было убедительно доказано, что в этом случае эффект активации реакции глубокого обескремнивания отсутствует [2, 4]. Мы проверили это положение на безобжиговом карбоалюминате, синтезированном в лабораторных условиях по методу [5] (рис. 1).

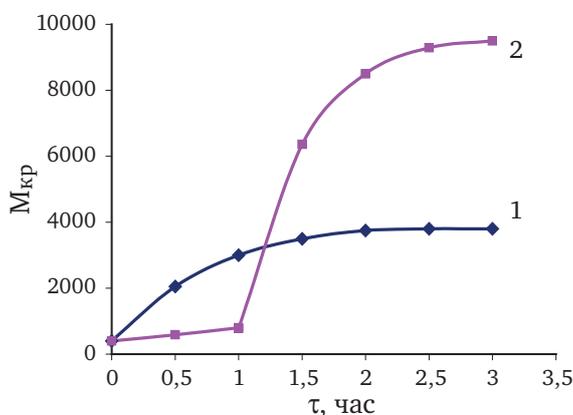


Рис. 1. Проявление каталитических свойств гидрогранатового шлама при карбоалюминатном обескремнивании.

1 – совместный ввод безобжигового ГКАК и оборотного гидрогранатового шлама (100% оборота); 2 – опережающий ввод оборотного гидрогранатового шлама.  
Дозировка ГКАК – 5 г/л по  $\text{CaO}_{\text{акт}}$ .

Опережающий ввод гидрогранатового шлама существенно интенсифицирует процесс сверхглубокого обескремнивания. При расходе ГКАК из расчета 10 г/дм<sup>3</sup> по  $\text{CaO}_{\text{акт}}$  и 100 %-ном обороте гидрогранатового шлама, ~25 г/дм<sup>3</sup> по твердому, за реальное время промышленного обескремнивания (2 часа) на Пикалевском глиноземном комбинате достигают величины кремневого модуля на уровне 4000 единиц, при этом выпуск глинозема марок Г-00, Г-000 ( $\text{SiO}_2$  – 0,02 %;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 0,01 %) приближается к 100 %.

Наши исследования показывают, что за счет увеличения оборота гидрогранатового шлама до 50 г/дм<sup>3</sup> по твердому можно без повышения расхода ГКАК довести кремневый модуль до 10000 ед. и более (т. е. до следов).

На рис. 2 приведена зависимость глубины обескремнивания при существующем промышленном расходе карбоалюмината  $10 \text{ г/дм}^3$  по  $\text{CaO}_{\text{акт}}$  от количества заправки белого шлама.

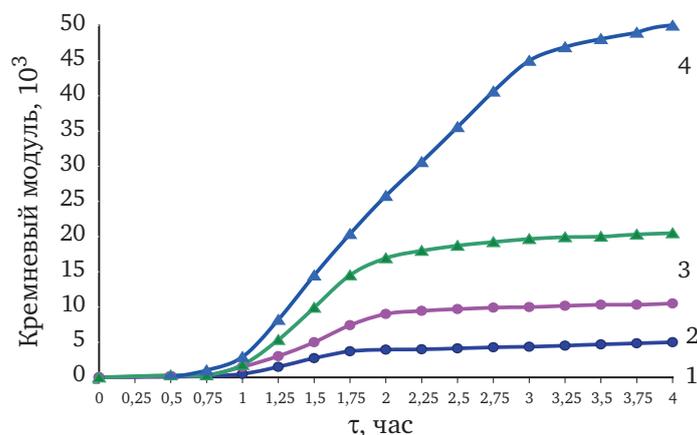


Рис. 2. Влияние оборота белого шлама на сверхглубокое обескремнивание с добавками «обжигового» и безобжигового ГКАК:

- – обжиговый ГКАК; ▲ – безобжиговый ГКАК;
- 1 – 100% оборота, 2 – 200% оборота; расход  $10 \text{ г/л}$  по  $\text{CaO}_{\text{акт}}$ ;
- 3 – 100% оборота, расход  $10 \text{ г/л}$  по  $\text{CaO}_{\text{акт}}$ ;
- 4 – 200% оборота; расход  $7 \text{ г/л}$  по  $\text{CaO}_{\text{акт}}$

Опыты по обжиговому варианту были проведены на промышленном ГКАК и промышленном белом шламе Пикалевского глиноземного комбината.

Промышленный ГКАК идентифицировали рентгеноструктурным, петрографическим и химическим методами анализа. Он содержал основного вещества  $\sim 70\%$ , главные примеси –  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , гидрогранаты кальция.

Оборотный белый шлам состоял в основном из гидрогранатов кальция с невысоким насыщением по  $\text{SiO}_2$ , его химический состав, масс. %:  $\text{CaO} - 51,5$ ;  $\text{MgO} - 1,2$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 20,4$ ;  $\text{SiO}_2 - 0,73$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,58$ , п. п. –  $25,8$ .

Параллельно были поставлены опыты с «безобжиговым» ГКАК (рис. 2, кривые 3 и 4). Как следует из рис. 2, «безобжиговый» ГКАК проявляет более высокую активность, одновременно подтверждается влияние повышенного количества оборотного белого шлама. При использовании безобжигового ГКАК при 100 % оборота шлама кремневый модуль равен 20 000 ед., при увеличении оборота белого шлама до 200 % достигается величина кремневого модуля 50 000 ед. при сокращенном расходе реагента,  $7 \text{ г/л}$   $\text{CaO}_{\text{акт}}$  вместо  $10 \text{ г/л}$  по  $\text{CaO}_{\text{акт}}$ . Дальнейшее повышение оборота белого шлама нецелесообразно, т. к. это будет находиться на границе гидролиза, и небольшие колебания технологических режимов могут привести к серьезным осложнениям и даже созданию аварийных ситуаций (плохая сгущаемость шламов, значительные вторичные потери глинозема и щелочи).

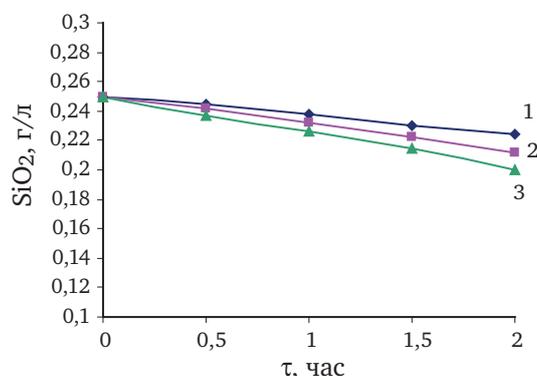


Рис. 3. Обескремнивающая способность оборотного гидрогранатового шлама без добавок ГКАК. Оборотный шлам, г/л: 1 – 10,0; 2 – 20,0; 3 – 40,0

Интересно отметить, что само по себе количество оборотного гидрогранатового шлама почти не влияет на процесс обескремнивания, то есть шлам сам по себе не является обескремнивающим агентом. Действительно, насыщение гидрогранатового шлама по  $\text{SiO}_2$  соответствует примерно величине  $n = 0,2$ . Диффузия внутрь кристалла гидрограната при таком насыщении практически не идет [6], о чем свидетельствует и рис. 3.

Интенсификацию процесса глубокого обескремнивания алюминатного раствора посредством предварительного ввода оборотного гидрогранатового шлама с последующим осуществлением взаимодействия кремнезема с гидрокарбоалюминатом кальция мы связываем с каталитическим воздействием поверхности самого оборотного шлама. Доказательством этого служат следующие доводы:

1. Кажущаяся энергия активации реакции глубокого обескремнивания с вводом оборотного гидрогранатового шлама, по нашим расчетам, снижается почти в 2 раза с 96 кДж/моль до 50 кДж/моль.

2. Изменение энергии Гиббса для реакции образования гидрогранатов, вычисленное методом структурной аналогии [7, 8], меньше «0» (сложные процессы гетерогенного катализа могут протекать по нескольким направлениям через промежуточные комплексы, но в любом случае для суммарного процесса должно соблюдаться условие  $\Delta G < 0$ ).

3. Главную роль в ускорении реакции обескремнивания играют активные центры гидрогранатового шлама; сама удельная поверхность шлама невелика,  $\sim 3,5 \text{ м}^2/\text{г}$ , она на порядок меньше удельной поверхности карбоалюминатной фазы;

4. С точки зрения теории гетерогенного катализа важно не только наличие активных центров, но и характер их расположения, так называемый принцип геометрического соответствия, который требует подобия как расстояний, так и основных элементов симметрии образующейся молекулы и катализатора. Если такого подобия нет, процесс ускоряться не будет [3, 4].

Полученные в работе результаты позволяют решить вопросы интенсификации промышленной технологии сверхглубокого обескремнивания алюминатных растворов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бричкин В. Н. Процессы массовой кристаллизации из растворов в производстве глинозема/В. Н. Бричкин, В. М. Сизяков. СПб.: СПГТИ, 2005. С. 134.
2. Сизяков В. М. Диссертация доктора техн. наук/ЛГИ. Л., 1983.
3. А. с. 607405 СССР/В. М. Сизяков, Г. М. Высоцкая, Х. А. Бадальянц. 1976.
4. А. с. 788631 СССР/В. М. Сизяков, Н. А. Калужский, Х. А. Бадальянц. 1979.
5. Сизяков В. М. Синтез карбоалюминатов кальция в системе  $\text{CaCO}_3\text{-NaAl}(\text{OH})_4\text{-NaOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ /В. М. Сизяков, Е. В. Сизякова, А. А. Волкова//Сб. Докладов II Международного конгресса «Цветные металлы – 2010». г. Красноярск, 2010. С. 379–383.
6. Сизяков В. М. Теория и практика обескремнивания алюминатных растворов. М.: Цветметинформация, 1971. С. 48–61.
7. Сизяков В. М. О различной устойчивости гидрогранатов и трехкальциевого гидроалюмината в растворах едкого натра при 30–40 °С/В. М. Сизяков, М. Н. Смирнов//Цветные металлы. 1969. № 6. С. 56–59.
8. Сизяков В. М. О некоторых причинах различной устойчивости гидрогранатов и трехкальциевого гидроалюмината в растворах едкого натра/В. М. Сизяков, М. Г. Смирнов//Цветные металлы. 1969. № 10. С. 47–50.

## ПЕРЕРАБОТКА БОКСИТА СЬЕРРА-ЛЕОНЕ НА ЗАВОДЕ АЛЮМ, г. ТУЛЧА

Дж. Добра, А. Киселёв, Е. Лайнер, В. Алистарх, Н. Ангеловичи, С. Ильев

VIMETCO ALUM, г. Тулча, Румыния

### Краткий обзор

Румынский перерабатывающий завод Алюм, г. Тулча, создал и внедрил наиболее подходящий и экономичный метод переработки бокситов Сьерра-Леоне. Было принято, что минералогическая характеристика этого боксита главным образом такая: глинозём как гиббсит, кремнезём как каолинит, а кварц (низкое содержание) и железо как гётит и гематит. В отношении химического состава важно упомянуть об очень низком содержании ТОС этого типа боксита.

Установлено то, что оптимальная температура варки боксита составляет 130°C и то, что этот тип боксита является подходящим для процесса нейтрализации. Был установлен подходящий флокулянт для использования на каждом красном участке, и была достигнута характеристика увеличения ресурса продолжительности цикла сгустителей шлама, в то время как затраты на техническое обслуживание оборудования для сгущения красного шлама в результате снизились. Значительно снизилось также потребление пара, что позволило заводу Алюм сократить общее потребление природного газа.

### Ключевые слова

Боксит, Сьерра-Леоне, варка, осаждение, потребление.

### Боксит

Бокситовый рудник находится в Сьерра-Леоне (Африка) в трёх основных бокситовых месторождениях, процент содержания глинозёма в которых составляет 48–54%. Бокситовое месторождение находится в городке Порт Локо, что в западной части Сьерра-Леоне. Боксит представлен отдельными зонами шириной от 50 до 500 метров и длиной от 400 до 2000 метров. Выработка боксита колеблется в пределах от 2 до 15 метров, в среднем семь метров. Верхний слой обычно состоит из латерита, с выработкой от 0.5 до 5 метров. Геологические запасы составляют 200 миллионов тонн бокситовая руда и 104 миллиона тонн разрабатываемого боксита.

Качество алюминиевой руды Порт Локо варьируется, поэтому была разработана технология переработки боксита мокрым методом, который увеличивает главным образом содержание глинозёма и уменьшает содержание кремнезёма исходной руды.

Завод Алюм начал перерабатывать бокситы Сьерра-Леоне в декабре 2009 года, и с тех пор была разработана безопасная и оптимальная технология производственного процесса.

Боксит представляет собой гиббсит со следами бёмита. Кремнезём встречается как каолинит, а также как кварц (низкое содержание). Железо встречается в пяти минералогических соединениях: гётит ( $\text{FeOOH}$ ), гематит ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), манган сидерит ( $\text{Fe, MnCO}_3$ , псевдуртил ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ ) и ильменит ( $\text{FeTiO}_3$ ).

Органическое соединение в боксите Сьерра-Леоне имеет очень малые значения и сравнимо с бокситом Тромбетас. Образцы, исследованные в аккредитованной лаборатории, обнаружили значения в пределах от 0.05% до 0.08%. Низкое значение общего органического соединения боксита Сьерра-Леоне позволило заводу Алюм снизить концентрацию оксалата в производственных растворах и достичь хорошей эффективности осаждения и белой фильтрации по сравнению с прежними годами, когда перерабатывались различные типы бокситов.

Ниже даны средние значения состава боксита:

$\text{Al}_2\text{O}_3$	49,3 %
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	14,42 %
$\text{SiO}_2$	3,5 %
$\text{TiO}_2$	1,7 %
$\text{CaO}$	0,27 %
$\text{MgO}$	0,09 %
$\text{MnO}_2$	0,02 %

### Измельчение

Гранулометрия измельчённого боксита не имела большого влияния на эффективность извлечения глинозёма. Были выбраны рабочие параметры по лабораторным и производственным результатам, чтобы насколько возможно близко быть к верхнему пределу фактического состояния оборудования.

Для надлежащего извлечения глинозёма при варке боксита было установлено оптимальное значение дозировки извести при измельчении. По лабораторным испытаниям и результатам производственной работы было установлено, что общая дозировка извести составляет максимум 1,75 % от общего количества перерабатываемого сухого боксита.

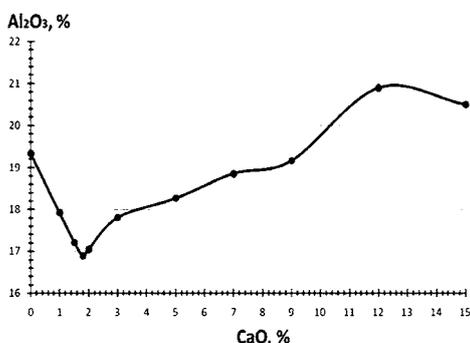


Рис. 1. Глинозём в вываренном шламе в сопоставлении с дозировкой извести

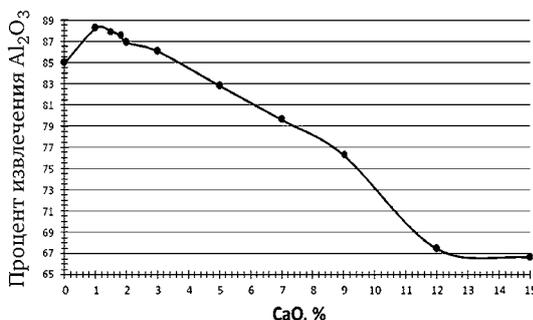


Рис. 2. Извлечение глинозёма в сопоставлении с дозировкой извести

### Предварительная десиликция

Время предварительной десиликции в соответствии с лабораторными испытаниями и подтверждённое производственной работой составляет 4–6 часов при температуре 98–100 °С.

Обнаружено, что продуктами предварительной десиликции являются содалит  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/3 \text{Na}_2\text{X} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{X} = 2 \text{Cl}, \text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, 2\text{Al}(\text{OH})_4$  и нозеан ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{SO}_3$ ).

### Варка боксита

Установлено, что значения эффективности при низкой температуре варки 145 °С и при высокой температуре варки 245 °С почти одинаковые, поэтому считается, что неэффективно использовать пар в режиме высокой температуры и высокого давления. Было также обнаружено, что осаждение красного шлама не улучшалось вследствие перехода гётита в гематит. За последние 6 месяцев было доказано, что наиболее экономичная температура варки составляет 130 °С. Кажется, что при этой температуре имеющийся глинозём из боксита полностью прореагировал. На образцах шлама, показанных в лаборатории рентгеновской дефектоскопии XRD завода Алюм, гиббсита найдено не было.

Параметры варки корректировались шаг за шагом, чтобы достичь низкого потребления пара как для оборудования выпаривания, так и для оборудования варки.

Снижением температуры варки мы добились экономного потребления пара. Общая тепловая энергия была уменьшена приблизительно на 0,54 GJ на тонну глинозёма, что означает существенное сокращение тепловой энергии.

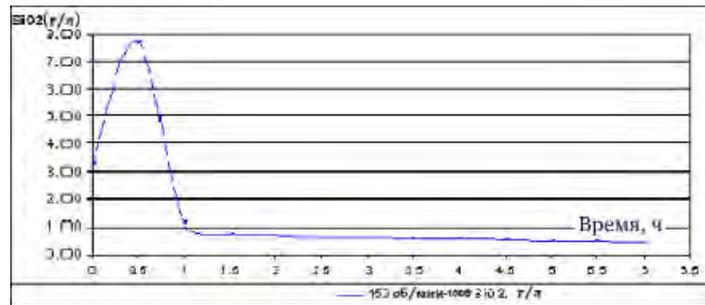
Рис. 3.  $\text{SiO}_2$  (г/л) в сопоставлении со временем реакции предварительной десиликации

Рис. 4. Глинозём в шламе в сопоставлении с температурой варки на линии варки №С1

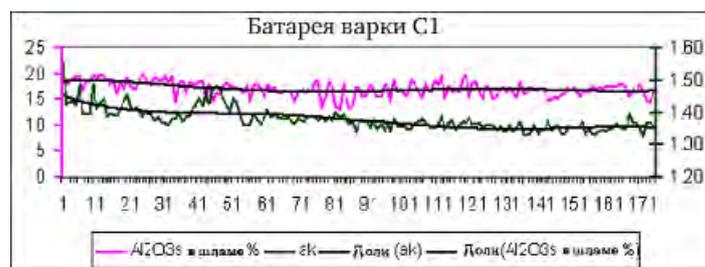


Рис. 5. Глинозём в шламе в сопоставлении с молярным отношением на линии варки №С1

### Сгущение красного шлама

В силу значительного содержания гётита важно было найти подходящий метод осаждения во избежание загрязнения верхнего продукта сгустителя. Мы исследовали несколько флокулянтов поставщиков завода Алюм. На данный момент мы находим, что флокулянт является подходящим для каждого применения (сгущение, промывка красного шлама, глубокий сгуститель в отстойнике красного шлама).

Чтобы достичь наилучших рабочих характеристик сгустителей и промывателей, мы исследовали и выявили наиболее подходящие места введения флокулянтов, чтобы достичь оптимального смешивания флокулянтов и шлама. Флокулянты дозируются в две точки введения за исключением глубокого отстойника, когда они дозируются в четыре точки введения. Мы создали порядок действий, учитывая особые подготовительные и дозировочные параметры (то есть, концентрацию, места введения добавок, количества и температуры) для каждого типа флокулянта в зонах осаждения.

Дозирование крахмала, используемого в качестве коагулянтов для переработки прежних типов бокситов (г. Боке (Гвинея), Тромбетас, Гуярат, Гоув и т. п.) было прекращено.

Для сгущения красного шлама наилучшие результаты были получены при использовании НХ 600. Были достигнуты скорости в пределах от 14 до 17 м в час, а прозрачность верхнего продукта имеет значения в пределах 100–250 NTU единиц. Плотность нижнего продукта красного шлама меняется в пределах от 1540 до 1600 г/л.

Другим важным достижением было также увеличение срока службы чанов-сгустителей в сравнении с обычной производственной работой, когда в 2006 году использовались гвинейские бокситы г. Боке, Тромбетаса или индийские бокситы. Срок службы чанов-сгустителей, принимая во внимание те же самые главные эксплуатационные характеристики (концентрации каустической соды, плотность шлама в нижнем продукте чана, температуры и концентрация твёрдых частиц при подаче разжиженного шлама), был увеличен приблизительно на 33%, результатом чего стало важное снижение издержек на снятие окалины с чанов и их очистку.

Поток общей подачи разжиженного шлама был снижен примерно на 10%, а количество чанов-сгустителей в действии было снижено на 20% с 4 чанов до 3 чанов, добиваясь более высокой производительности от сгустителей.

Единственным изменённым параметром было значение молярного отношения, которое повысилось на 0,03 со среднего значения 1,32 в 2006 (используя другие типы боксита, имеющие высокое содержание железа в виде гематита) фактически до 1,35 в 2011, чтобы быть уверенными в том, что вязкость жидкости не будет реальной проблемой для процесса сгущения красного шлама. Небольшое увеличение значения молярного отношения не повлияло сильно на общее производственное потребление энергии, которое фактически было значительно сокращено главным образом благодаря стабильной и безопасной работе.

Мы намерены исследовать производственный режим при более низких молярных отношениях, но снижение будет небольшими шагами, чтобы найти оптимальное значение.

### **Промывка красного шлама**

Хорошо известно, что надлежащая работа линии промывки красного шлама может иметь реальное влияние на потери как глинозёма, так и каустической соды, а также на всю производственную работу.

Для того, чтобы предотвратить потери, до начала переработки бокситов Сьерра-Леоне мы установили на линии промывки красного шлама оборудование, оснащённое насосами-дозаторами для правильной дозировки флокулянта. Дозировка флокулянта в первых двух промывателях проводится в двух дополнительных точках, чтобы добиться надлежащей прозрачности верхнего продукта, а также достаточного уплотнения красного шлама. После интенсивной испытательной работы, проведённой в московском институте Ницемент и в лабораториях завода Алюм, для первых 4 промывателей был выбран флокулянт с кодом N9779. На линии промывки красного шлама общая дозировка флокулянта значительно увеличилась в сравнении с прежним использованием в предыдущие годы, когда были использованы другие типы бокситов. Фактические значения составляют приблизительно 150 г/т сухого красного шлама в сравнении с прежними значениями, которые были приблизительно 50 г/т сухого шлама.

В настоящее время мы проводим исследование метода дозировки двух типов флокулянта в один и тот же промыватель, но их концентрации и дозы разные. Результаты более чем удовлетворительные, и мы предполагаем, что в будущем у нас будет идти работа лучше с более низкими затратами благодаря потреблению флокулянтов.

Интересная ситуация заключается в том, что промывочные баки используются более целесообразно благодаря слегка более высокой концентрации твёрдых частиц в шламе, извлечённых из нижних продуктов в случае переработки боксита Сьерра-Леоне в сравнении с предыдущими годами, когда мы использовали боксит с более высоким содержанием гематита. Это из-за разницы абсолютных плотностей красного шлама.

Для глубокого промывателя, установленного в отстойнике красного шлама, который находится в действии как последний промыватель красного шлама, был выбран флокулянт, именуемый AL 69 EVH. Использование этого типа флокулянта позволило заводу Алюм получить наивысшие значения концентрации твёрдых веществ в нижнем продукте по сравнению с другими флокулянтами. Доза флокулянта составляет приблизительно 250 г/т сухого красного шлама, а полученная концентрация твёрдых веществ находится в пределах от 52,5% до 57%.

### **Фильтрация для эксплуатационной безопасности**

Верхний продукт сгустителей красного шлама собирается в один бак, куда также дозируется ТСА, и подаётся насосом в фильтры Келли.

Во время периода выбора флокулянта и оптимизации дозировки для сгустителей красного шлама соблюдалась более лёгкая фильтрация для насыщенного раствора. Следовательно, число рукавов фильтрации для фильтров Келли слегка уменьшилось на 6.1% по сравнению с предыдущими годами при той же производительности и подобными значениями в отношении качества фильтрации.

### **Выводы**

Боксит Сьерра-Леоне является бокситом гиббситового типа, который легко перерабатывается при низкой температуре варки – 130 °С. Боксит также применяется для нейтрализации на оборудовании варки при высокой температуре.

Потребления флокулянтов больше, чем для других типов бокситов, которые перерабатывались раньше на заводе Алюм, но в результате срок службы сгустителей повысился приблизительно на 33%, и затраты на техническое обслуживание оборудования для сгущения красного шлама, соответственно, снизились.

Потребление пара оборудованием варки значительно уменьшилось, что позволило заводу Алюм получить существенную прибыль, учитывая общее снижение расхода природного газа.

Естественно, сократилось и органическое содержание во всём производственном растворе, что привело к снижению расхода энергии в испарительном оборудовании для извлечения солевых примесей.

В результате низкого содержания общего органического углерода в боксите, уровень органических соединений производственных растворов снизился, и, поэтому, качество гидроокиси улучшилось.

## НАУЧНЫЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

Ю.А. Лайнер<sup>1</sup>, А.Н. Киселев<sup>2</sup>, Дж. Добра<sup>3</sup>, В.В. Алистарх<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Учреждение российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва, Россия

<sup>2</sup>ООО «Vi Холдинг» (компания в составе международного холдинга Vimetco Group), г. Москва, Россия

<sup>3</sup>Алюм SA Тулча, Глиноземный завод, г. Тулча, Румыния

В настоящее время на ряде промышленных предприятий Российской Федерации образовалось огромное количество алюминийсодержащих отходов в виде шламов, минеральной части углей (зол, вскрышных пород), катализаторов, литейных шлаков, подшламовых вод, которые либо оборачиваются в технологических циклах, что приводит к дополнительным энергетическим расходам, усложнению технологических переделов, либо накапливаются в огромном количестве и существенно ухудшают экологическую обстановку окружающих районов.

В силу своего химического и минералогического составов этих видов сырья целесообразно перерабатывать их не только щелочными, но и кислотными, хлорными, электротермическими, а также щелочно-кислотными способами [1–4]. В ИМЕТ РАН совместно с ООО «Vi Холдинг» и заводом «Алюм» разработаны научные основы и технологии переработки таких алюминийсодержащих отходов с получением глинозема, коагулянтов для очистки питьевых и сточных вод, редких металлов и стройматериалов при использовании щелочных, кислотных, хлоридных и электротермических способов.

По данному направлению исследований в последние годы [5] получены наиболее значимые научные результаты, которые состоят в следующем. Выявлена общая зависимость реакционной способности алюминия и его соединений к щелочам, кислотам, хлору от их структуры, которая существенно определяется способом получения. Металлический алюминий наиболее энергично взаимодействует с соляной, затем серной кислотами, а затем щелочами по мономолекулярному механизму взаимодействия [6]. Реакционная способность гидроксида алюминия уменьшается в ряду рентгеноаморфный алюмогель-байерит-бемит-гиббсит-диаспор и возрастает от щелочей к серной, а затем соляной кислотам. Нами впервые выделен в промышленных условиях низкотемпературной карбонизацией высокорекреационный аморфный гидроксид алюминия, который не теряет своих первоначальных свойств в течение длительного времени, что позволяет использовать его для синтеза таких соединений, как гидроксохлорид алюминия, являющийся высокоэффективным коагулянтом [7]. Определены кинетические закономерности взаимодействия гидроксида и оксида алюминия с щелочами и кислотами, исходя из уравнения сжимающегося объема. Модель растворения основана на применении кислотно-основных равновесий ионного обмена с использованием электрохимической теории строения ДЭС (теория Грэма-Парсона). Лимитирующей стадией растворения гидроксида алюминия является переход гидроксокомплексов алюминия  $Al(OH)_4^-$  в раствор. С повышением концентрации щелочи и температуры скорость выщелачивания существенно возрастает [8].

Нами выявлена общая закономерность – взаимодействие алюминийсодержащих минералов с кислотами и щелочами определяется в существенной мере их структурой [9]. Если Al с координационным числом 4 входит в состав анионной группы  $(AlO_4)^{5-}$ , то с кислотой и щелочами практически не реагирует (альбит, микроклин, пиррофиллит и др.), если в катионной форме с координационным числом 6, то легко переходит в раствор (нефелин, калиофиллит, анортит, биотит) [10].

Получены новые результаты в области исследования физико-химических свойств растворов [5]. Изучение термодинамического равновесия в алюминатных растворах позволило определить зависимость относительной доли гидроксокомплексов алюминия  $\beta$  от pH и выявить их новые формы (рис. 1). Показано, что минималь-

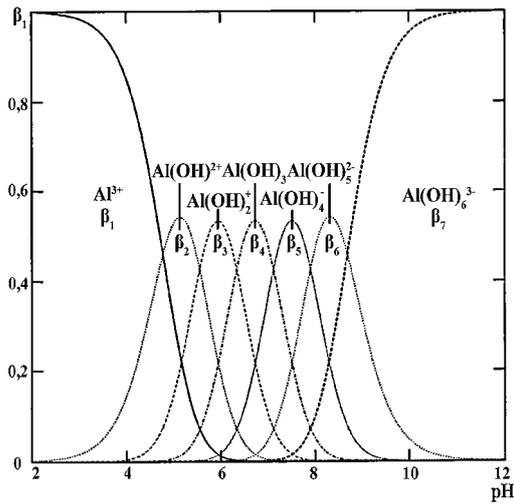


Рис. 1. Зависимость относительной доли гидроксокомплексов алюминия  $\beta$  от pH

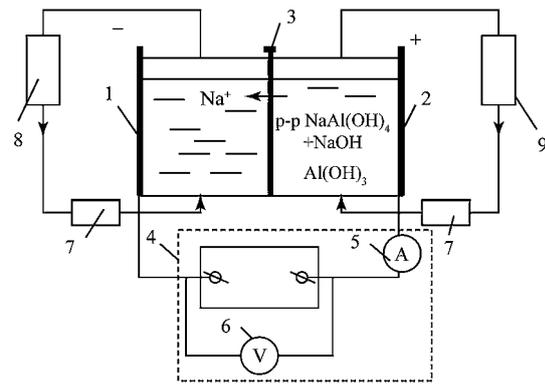


Рис. 2. Схема электродиализной установки (1 – катод; 2 – анод; 3 – катионообменная мембрана МК-40; 4 – источник питания постоянного тока Instek SPS-1820; 5 – амперметр; 6 – вольтметр; 7 – насосы; 8 – емкость со слабым раствором NaOH; 9 – емкость с исходным алюминатным раствором)

ная растворимость этих комплексов находится в диапазоне от 5 до 8, т. е. понижая pH раствора различными методами можно добиться максимально полного осаждения гидроксида алюминия. Одним из таких способов является электродиализ, когда под действием электрического тока через катионообменную мембрану проходит катион Na, снижая pH раствора (рис. 2).

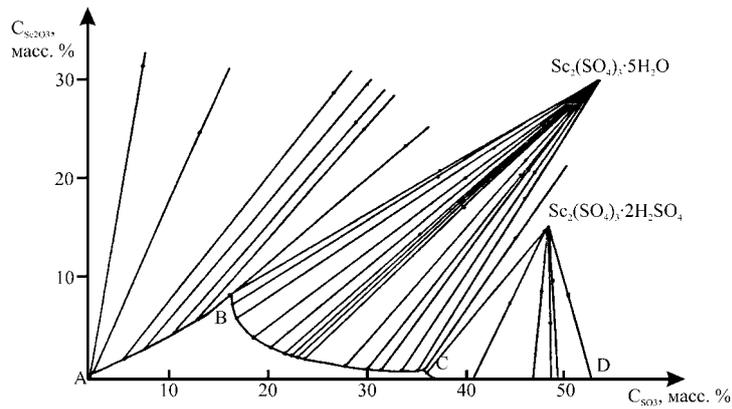
Рассмотрен механизм зародышеобразования, который происходит при электродиализе [11]. Сопоставляя теоретические и экспериментальные данные, получим, что в алюминатном растворе наблюдается мгновенное зародышеобразование без разветвления при трехмерном росте частиц. Путем совмещения электродиализа и декомпозиции алюминатный раствор доводится до предела устойчивости электродиализом с дальнейшим осаждением гидроксида алюминия с помощью затравки. Имеется возможность получить глинозем разной крупности, в том числе и песчаный, путем изменения затравочного отношения и температуры осаждения гидроксида алюминия. Электродиализ может быть использован и для концентрирования алюминатных растворов, т. е. дает возможность утилизировать сточные воды с выделением гидроксида алюминия для получения коагулянтов [12].

С целью выяснения состояния скандия в сульфатных растворах и максимальной его растворимости проведено изучение равновесия в системе  $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  при 30, 60 и 90 °C изотермическим методом [13].

Обнаружено, что при 30 и 60 °C изотермы растворимости сульфата скандия состоят из четырех ветвей, пересекающихся в эвтонических точках. Максимальная растворимость в воде составляет 11,5 и 10% (по массе)  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  соответственно. В составе донных фаз обнаружены гидроксид скандия, пентагидрат сульфата скандия, безводный сульфат скандия. Изотерма растворимости при  $T = 90^\circ\text{C}$  построена в диапазоне концентраций  $\text{SO}_3$  0–52,3% по массе (рис. 3), она эвтонического типа, состоит из трех ветвей, пересекающихся в эвтонических точках В и С. При температуре  $T = 90^\circ\text{C}$  отсутствует область образования безводного сульфата скандия и в диапазоне 34,99–52,3%  $\text{SO}_3$  образуется аморфное соединение состава  $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Дано математическое описание процессов взаимодействия алюминийсодержащих отходов с кислотами и щелочами.

Уделялось большое внимание вопросу разделения жидкой и твердой фаз в щелочной и кислой средах с использованием новых флокулянтов марки SNF FLOERGER, Франция [14]. Для щелочных сред эффективным оказался реагент марки ALP90VHM, имеющий анионный характер с минимально возможной степенью гидролиза и очень высокой молекулярной массой. Для осаждения кислых пульп хорошо зарекомендовал себя слабокатионный флокулянт марки FloPAM-FO. Скорость сгущения и фильтрации суспензий в щелочных и кислых растворах в 5–10 раз выше по сравнению с ранее применяемыми флокулянтами.

Рис. 3. Изотерма растворимости  $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  при  $T = 90^\circ\text{C}$ 

В алюминийсодержащем сырье присутствуют редкие металлы, получение которых увеличивает комплексность их переработки. Ранее нами совместно с ИМЕТ УрО РАН были разработаны сульфидвозгоночные способы извлечения германия из зол углей, что позволило получать более 1/3 всего германия в концентрате от всего произведенного в стране. В последние годы нами были разработаны способы извлечения скандия, галлия, молибдена, циркония, ниобия и др. из алюминийсодержащих отходов [5].

Другим ценным продуктом, получаемым при кислотной переработке алюминийсодержащих отходов являются коагулянты для очистки питьевых и сточных вод нового поколения (гидрохлорид алюминия – ГОХА и смешанные) [15], которые по сравнению с традиционным коагулянтом (сульфатом алюминия) более эффективно снижают мутность и взвешенные вещества в любое время года, устраняют тяжелые металлы, значительно ниже обеспечивают содержание алюминия в очищенной воде. ГОХА характеризуется различной основностью (1/3, 2/3, 5/6) и количеством полимерной составляющей в виде мономеров, олигомеров, полимеров, на образование которых влияют условия синтеза, в том числе температура, повышение которой приводит к возрастанию количества полимеров [16]. В зависимости от воды применяют коагулянты разной основности. Как нами показано, для вод Северо-Запада необходимо применять основность 1/3, для Центральной части России – 2/3, для вод Восточных районов – 5/6. Эти виды коагулянтов нами синтезированы из алюминиевой стружки, различных гидроксидов алюминия, природных видов сырья (каолиновые глины, золы углей) и по нашим технологиям получают коагулянты и чистят воду на Дальнем Востоке, в Сибири, Северо-Западе России, Казахстане и т.д. Весьма пер-

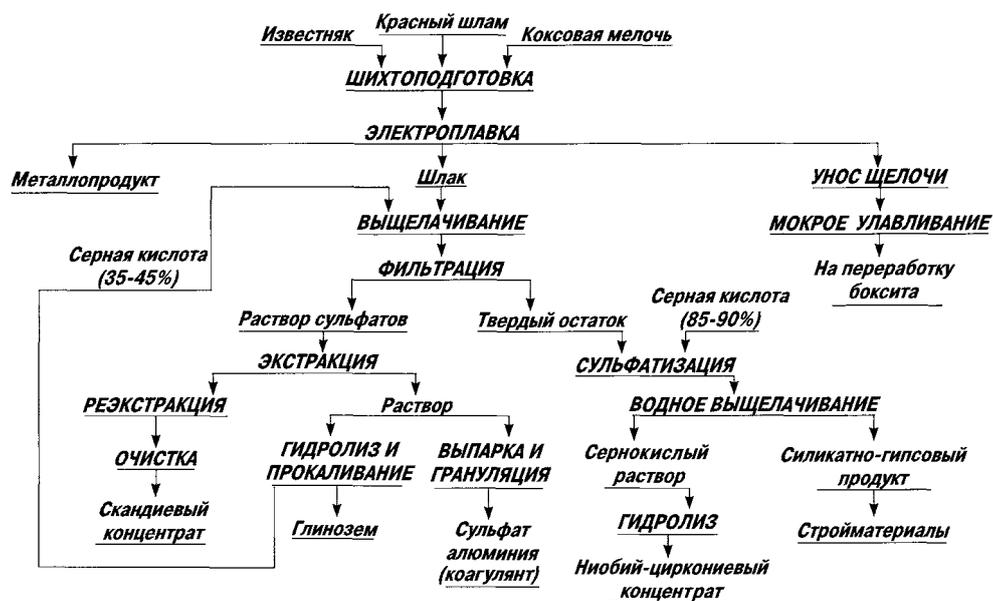


Рис. 4. Технологическая схема комплексной переработки красных шламов

спективными являются смешанные коагулянты на основе сульфата алюминия и хлорида алюминия, ГОХА и сульфата алюминия, а также содержащие помимо алюминия одно- или многовалентные катионы (железа, титана и др.) [17].

На основании выполненных физико-химических исследований были разработаны технологии переработки различных алюминийсодержащих отходов.

Разработана технология переработки красного шлама от выщелачивания бокситов следующего состава, %: 11–12  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 52–56  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 10–11  $\text{SiO}_2$ , 4,5–5,0  $\text{CaO}$ , 1,0–1,5  $\text{MgO}$ , 4,5–5,0  $\text{Na}_2\text{O}$ , 4,5–5,0  $\text{TiO}_2$ , 0,2  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , 0,2  $\text{ZrO}_2$ , 0,013  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , 6–7 ППП с получением в качестве товарной продукции глинозема, коагулянта (сульфата алюминия), металлопродуктов, скандиевого и ниобий-цирконового концентрата, силикатно-гипсового продукта (рис. 4) [17].

Предложена технологическая схема комплексной переработки зол углей, прошедших магнитную сепарацию, состава, %: 27,6–32,2  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 52–54  $\text{SiO}_2$ , 5,0–7,0  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 3,2–3,4  $\text{CaO}$  (рис. 5) [18].

Преимуществом этой технологии является комплексность использования золы, наряду с глиноземом в качестве товарной продукции возможно получать коагулянты – сульфат, гидросульфат и гидроксохлорид алюминия и строительные материалы – портландцемент и силикатный кирпич. Кроме того, из железистого продукта после его

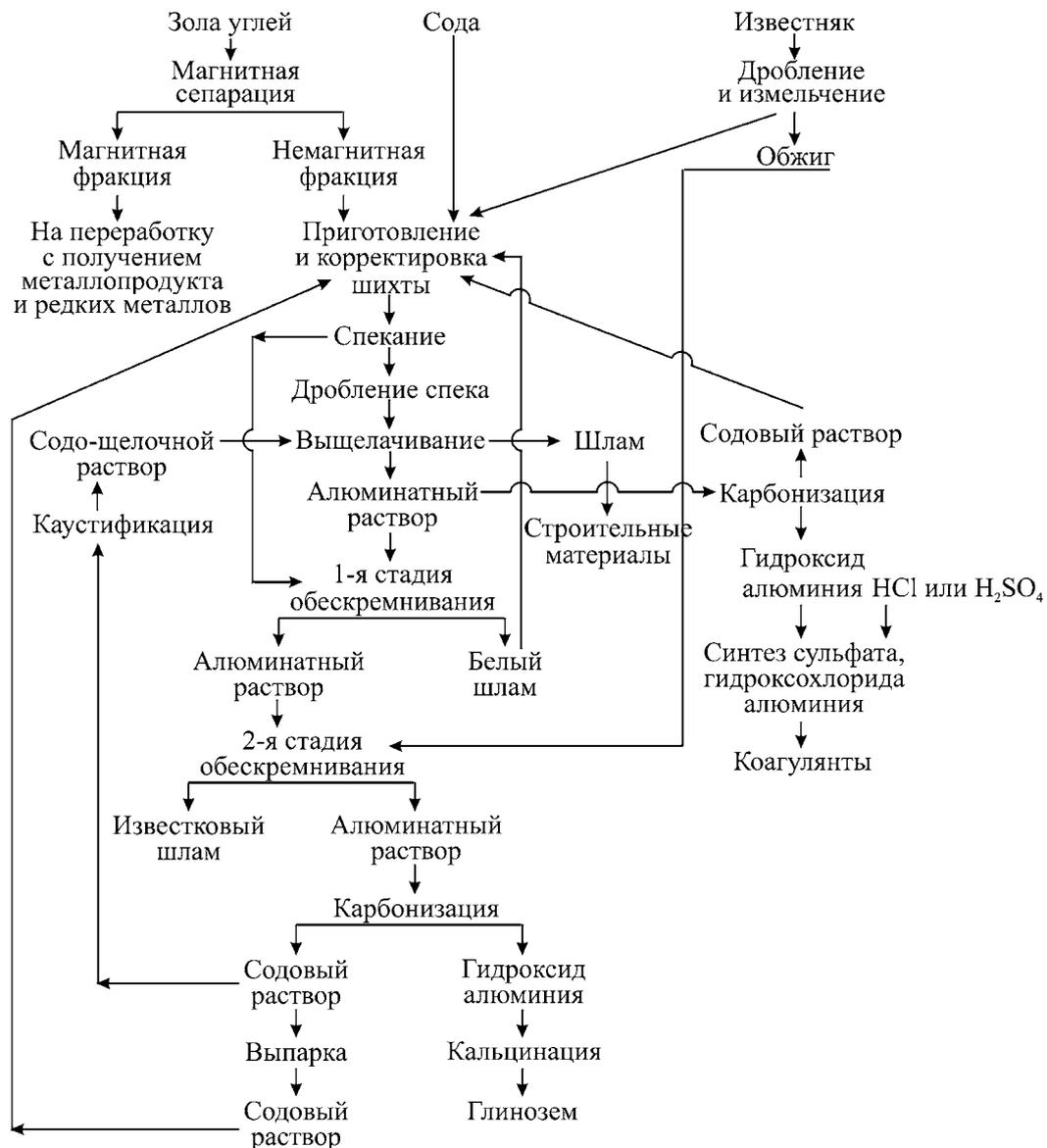


Рис. 5. Схема комплексной переработки золы углей на глинозем, коагулянты и стройматериалы

переработки могут быть выделены концентраты редких металлов – скандия, циркония, лантана, иттрия и других [19].

Показана возможность комплексной переработки отработанных катализаторов состава, %: 88,02  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 12,2  $\text{MoO}_3$ , 3,14  $\text{NiO}$ , 6,16  $\text{SiO}_2$ , 0,83  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , которые образуются в больших количествах на нефтеперерабатывающих заводах и складываются на территории предприятий, оказывая отрицательное влияние на окружающую среду (рис. 6) [20].

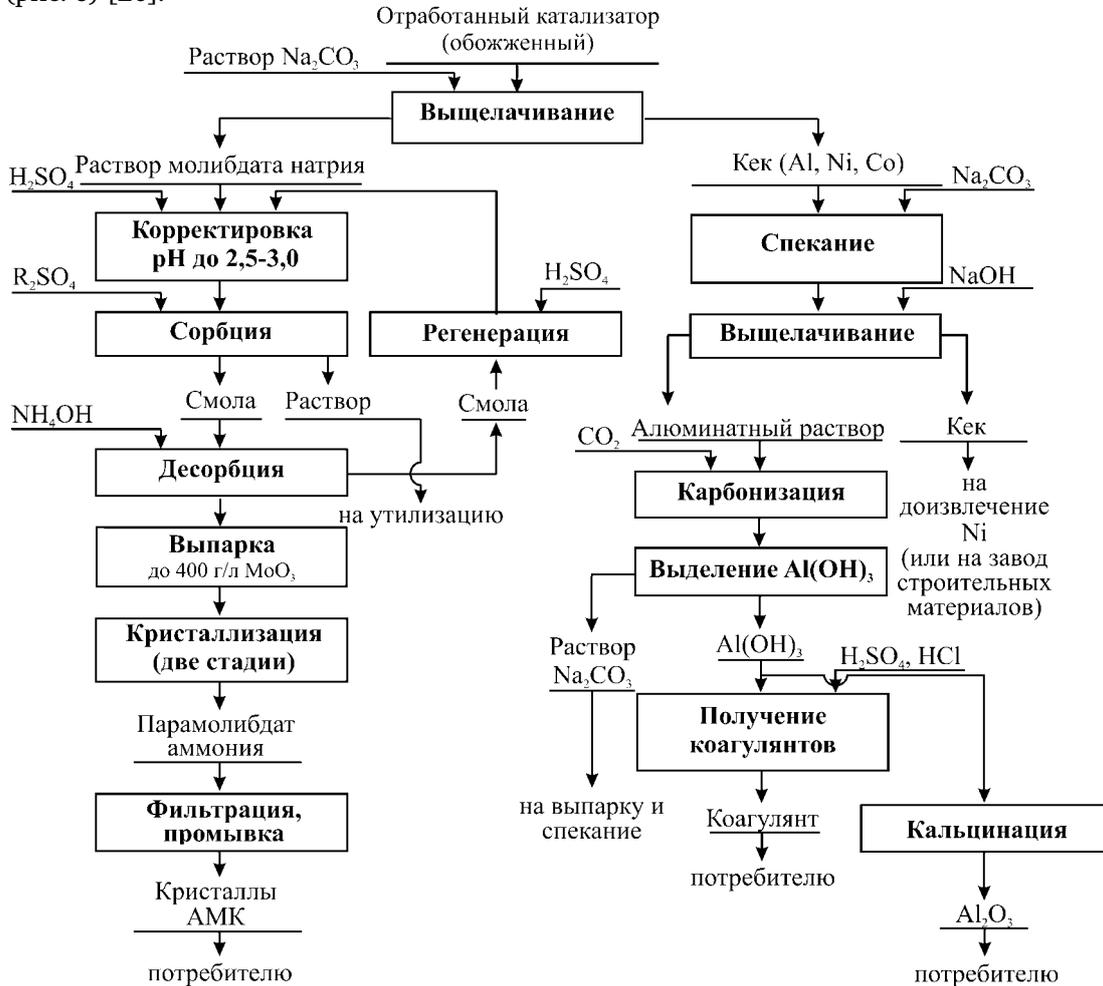


Рис. 6. Схема переработки отработанных катализаторов гидроочистки

Предлагаемая технология предусматривает выщелачивание измельченного материала раствором карбоната натрия при температуре 100–140 °С. Молибден переводят в жидкую фазу, откуда его извлекают в виде парамолибдата аммония. Алюминийсодержащий кек спекают с карбонатом натрия при молярном отношении  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  в шихте 0,8, температуре 1200 °С в течение 1,5 часов. Полученный спек выщелачивают содо-щелочным раствором, алуминатный раствор подвергают карбонизации. Образующийся гидроксид алюминия может быть использован для дальнейшего синтеза сульфата, гидросульфата или гидроксохлорида алюминия – коагулянтов, применяемых при очистке сточных вод, или после прокалки оксида алюминия. Остаток после выщелачивания перерабатывают с получением гидроксида никеля. Литейные шлаки состава, %: 28,7  $\text{Al}$ , 31,66  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 5,66  $\text{SiO}_2$ , 2,15  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 1,36  $\text{CaO}$ , 0,44  $\text{Cu}$ , 0,24  $\text{Zn}$ , 6,63  $\text{MgO}$ , 5,90  $\text{Na}_2\text{O}$ , 7,83  $\text{Cl}$ , образующиеся при плавке вторичного алюминиевого сырья, предполагается перерабатывать в двух вариантах (рис. 7) [21].

После отмытки от солей они могут быть подвергнуты взаимодействию с соляной кислотой и направлены на получение коагулянта – гидроксохлорида алюминия, а образующийся остаток от выщелачивания – на производство цемента. Другой вариант состоит в щелочном выщелачивании шлака после водной отмытки шлака. При этом металлический алюминий переходит в алуминатный раствор, а в остаток – черновой оксид

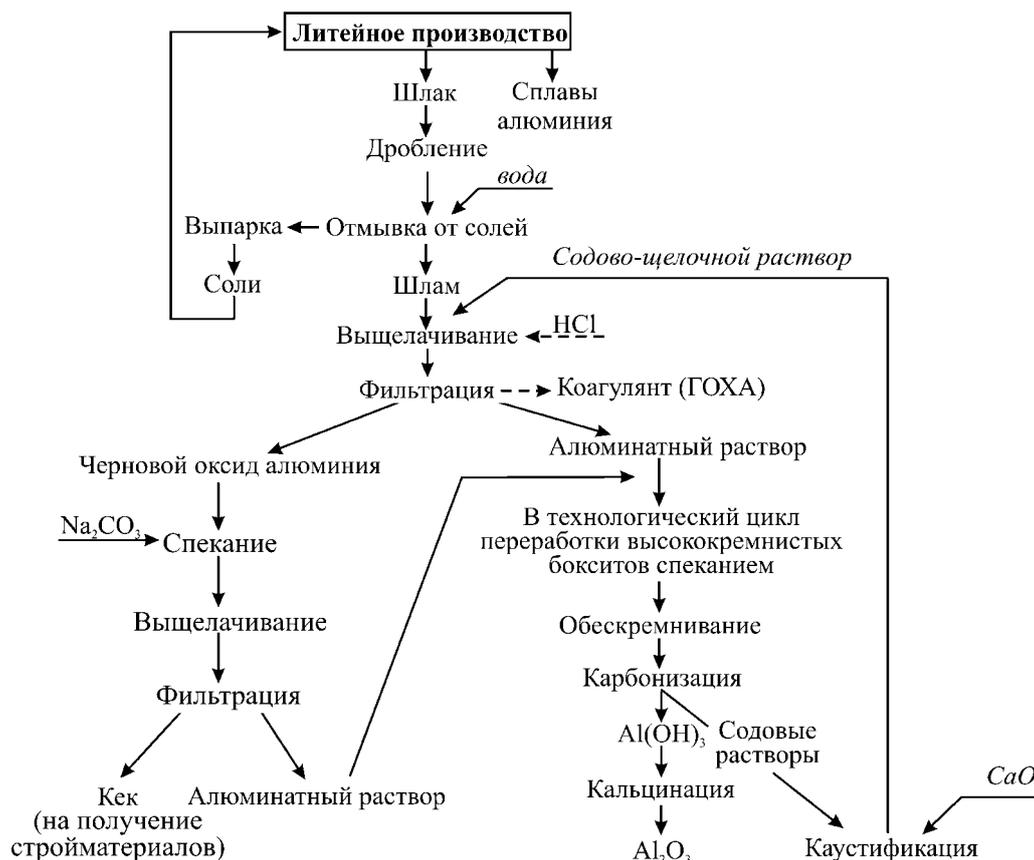


Рис. 7. Схема переработки литейного шлака с получением глинозема, коагулянта (ГОХА) и стройматериалов

алюминия, подвергающийся спеканию с содой. Образующийся кек от выщелачивания направляется на получение стройматериалов, а алюминатный раствор в общий технологический цикл. После обескремнивания и карбонизации из алюминатных растворов может быть выделен гидроксид алюминия, из которого после кальцинации получают глинозем, а содовые растворы после каустификации направляют на выщелачивание шлама. Переработка такого литейного шлака может хорошо вписаться в существующую переработку высококремнистых бокситов или нефелинов способом спекания.

Разработан способ утилизации промышленных стоков и отработанных технологических растворов предприятий глиноземной промышленности (низкоконцентрированные алюминатные растворы) путем электродиализа с ионитовыми мембранами. Исследования проведены в двухкамерной электродиализной установке с электродами из нержавеющей стали, снабженной катионитовой мембраной МК-40. Получена линейная зависимость скорости концентрирования щелочи от плотности тока ( $i = 2-4 \text{ А/дм}^2$ ). В катодной камере достигнута 15%-ная концентрация щелочи, что позволяет использовать ее повторно в технологическом цикле [9].

### Заключение

В ИМЕТ РАН совместно с «Ви Холдинг» и заводом «Алюм» разработаны научные основы и технологии комплексной переработки различных алюминийсодержащих отходов с получением глинозема, коагулянтов для очистки питьевых и сточных вод, редких металлов и стройматериалов с применением щелочных, кислотных, хлоридных и электротермических способов. Физико-химические основы включают исследования по выявлению зависимости реакционной способности металлического алюминия, гидроксида и оксида алюминия, простых и сложных соединений на их основе, входящих в состав алюминийсодержащих отходов, к кислотам и щелочам от их структуры; определению свойств сульфатных и хлоридных систем, содержащих

алюминий, железо, щелочные и редкие металлы; разделению соединений алюминия в водных растворах от оксидов железа и кремния; выделению соединений алюминия из растворов в кислой ветви сушкой с последующей дегидратацией кристаллогидратов; извлечению германия, галлия, скандия, молибдена и других малых примесей из отходов с целью более комплексного их использования.

Основные переделы предложенных способов комплексной переработки алюминийсодержащих отходов прошли укрупненную опытно-заводскую, а в ряде случаев и промышленную проверку с отработкой аппаратурно-технологического оформления. Выданы технологические регламенты разработанных способов и выполнена их технико-экономическая оценка, которая показала их перспективность. На ряде предприятий цветной и химической промышленности приняты к реализации разработанные нами способы, а некоторые из них были внедрены в промышленность с получением реального экономического эффекта в десятки миллионов рублей [9].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Лайнер А. И., Еремин Н. И., Лайнер Ю. А., Певзнер И. З. Производство глинозема. Учебное пособие для студентов. М. Металлургия, 1978, 344 с.
2. Лайнер Ю. А. Производство глинозема. Итоги науки и техники. Металлургия цветных и редких металлов – М.: ВИНТИ АНССР, 1979, т. 12, 80 с.; 1986. Т. 16, 82 с.
3. Арлюк Б. И., Лайнер Ю. А., Пивнев А. И. Комплексная переработка щелочного алюминийсодержащего сырья. – М.: Металлургия, 1994, с. 384.
4. Лайнер Ю. А. Комплексная переработка алюминийсодержащего сырья кислотными способами. М.: Наука, 1982, 208 с.
5. Лайнер Ю. А., Самойлов Е. Н., Ветчинкина Т. Н. Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН-70 лет. Сборник научных трудов под ред. академика К. А. Солнцева. М. Интерконтакт Наука, 2008, с. 329–370.
6. Тужилин А. С., Лайнер Ю. А., Сулова Л. М. Известия вузов. Цветная металлургия. 2003. № 3. С. 19
7. Пат. 2175951 (РФ). Способ получения активного гидроксида алюминия. Ю. А. Лайнер, Л. М. Сулова. Г. И. Гашков, Г. И. Вольфсон 2000 г.
8. Бурцев А. В., Лайнер Ю. А., Горичев И. Г. Сборник тезисов докладов Международной научно-практической конференции «Металлургия цветных металлов. «Проблемы и перспективы». Москва. 16–18 февраля 2009 г. М.: МИСиС. С. 171–173.
9. Лайнер Ю. А., Тужилин А. С., Перехода С. П., Самойлов Е. Н., Ветчинкина Т. Н. Известия вузов. Цветная металлургия. 2004. № 3, с. 40
10. Лайнер Ю. А., Тужилин А. С., Перехода С. П. Актуальные научно-технические проблемы алюминиевой промышленности России. РАН-ОАО «Русский алюминий». Выпуск второй. Москва. 2003 г, с. 103–120
11. Лайнер Ю. А., Тодоров С. А., Горичев И. Г. Металлы, 2008 г., № 4, с. 38–42.
12. Тодоров С. А., Лайнер Ю. А., Медведев А. С. Известия Высших учебных заведений. Цветная металлургия. 2004. № 3, с 37–39.
13. Спорышева Т. М., Лайнер Ю. А. // Неорганическая химия, 1990, Т. 34, Вып. 5, С. 1310–1313.
14. Нефедьева М. В., Лайнер Ю. А., Хасанов Ш. А. Сборник тезисов докладов Международной научно-практической конференции «Металлургия цветных металлов. «Проблемы и перспективы». Москва. 16–18 февраля 2009 г. М.: МИСиС
15. Тужилин А. С., Лайнер Ю. А., Сулова Л. М. // Сборник материалов 5-го Международного конгресса «Экватек-2002. Вода: экология и технология», М., 2002, С. 361–362.
16. Тужилин А. С., Лайнер Ю. А., Сулова Л. М. Известия Высших учебных заведений. Цветная металлургия. Москва. 2010. № 4.
17. Лайнер Ю. А., Резниченко В. А. // Цветные металлы, 1995, № 2, С. 40–42.
18. Лайнер Ю. А., Сотченко Р. К. // Цветная металлургия, 1994, № 2, С. 20–22.
19. Резниченко В. А., Лайнер Ю. А. Комплексное использование минеральной части углей. Москва, ЦНИИцветмет экономики и информации, 1987. С. 60.
20. Перехода С. П., Лайнер Ю. А., Медведев А. С. // Химическая промышленность сегодня. 2003, № 4, С. 13–18.
21. Тужилин А. С., Лайнер Ю. А., Сулова Л. М. // Сборник материалов 5-го Международного конгресса «Экватек-2002. Вода: экология и технология», М., 2002, С. 361–362.

## КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА И ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ОТХОДА ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА – КРАСНЫХ ШЛАМОВ

С.П. Яценко<sup>1</sup>, И.Н. Пягай<sup>1</sup>, Л.А. Пасечник<sup>1</sup>, В.Т. Суриков<sup>1</sup>,  
В.С. Анашкин<sup>2</sup>, Г.Н. Клементенок<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Учреждение Российской академии наук Институт химии твердого тела  
Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> ОАО «Уралалюминий», г. Каменск-Уральский, Россия

<sup>3</sup> ОАО «ВАМИ», г. Санкт-Петербург, Россия

Переработка боксита на глинозем приводит к образованию огромных количеств красного шлама – более 1 млн. тонн в год на каждом алюминиевом заводе Урала. Из глиноземного цеха завода этот шлам в виде пульпы с Т:Ж ~ 1 : 5 поступает на шламохранилища. Создание и поддержание шламохранилища удорожает стоимость глинозема, ухудшает среду обитания и угрожает трагическими последствиями. В Венгрии 4 октября 2010 года на заводе Айка (Ajkaí Timfoldgyar Zrt) произошел прорыв дамбы хранилища, из него вытекло этого отхода около 1.7 млн. м<sup>3</sup>. Красный шлам покрыл площадь загрязнения около 40 км<sup>2</sup> и в ближайших поселках были затоплены 400 жилых домов. Глубина токсичной грязи достигла двух метров. Погибло 10 человек, около 150 получили травмы, эвакуировано было около 8 тыс. человек. Пульпа красного шлама это – сильно щелочная среда с pH > 12, содержащая наряду с оксидами железа, алюминия, кремния, кальция еще и значительное количество редких элементов: титан, цирконий, лантаноиды, скандий, иттрий, а также токсичные вещества: соединения мышьяка, хрома, ванадия и радиоактивные элементы: уран, торий и продукты их распада. Даже и без разлива пульпы красного шлама на окружающие территории, при хранении его в специально оборудованных площадках в виде усеченных пирамид высотой 25–30 метров, со временем происходит фильтрация жидкой фазы с проникновением в водоносные слои. Это проникновение обусловлено как высокой щелочностью – 5–8 кг едкой щелочи на м<sup>3</sup>, так и воздействием летних нагревов, солнечной радиации, бактериальных микроорганизмов, грунтовых подвижек и других факторов. Например, в пробах воды из канала в окрестностях шламохранилища завода Айка был обнаружен мышьяк с уровнем концентрации в 25 раз превышающем предельно допустимую норму ЕС для питьевой воды. Следовательно, грунтовые воды вблизи шламохранилищ находятся под угрозой загрязнения.

Венгерская катастрофа вызвала обеспокоенность и в других странах, имеющих глиноземные заводы. На Украине Николаевский глиноземный завод имеет хранилища с 25 млн. тонн КШ и площадью 188 га, расположенное в 100 м от Днепро-Бугского лимана. Еще большие объемы КШ хранятся на шламовых полях Уральских заводов БАЗ и УАЗ – филиалов ОК «РУСАЛ», а также почти на десятках предприятий России по добыче боксита, нефелина и производству из них глинозема. Рекультивация шламоотвалов только частично решает проблему, поскольку покрытие их слоем инертных отходов и почвы с последующим травопосевом снимает лишь вопрос пылеуноса. Кроме того, на настоящее время рекультивировано только около 5% всей площади шламоотвалов. Бурение рекультивированного шламоотвала (УАЗ) показало, что внутри «захоронения» остается подвижная жидкая пульпа, которая продолжает проникать в нижележащие водоносные слои. Предлагаемое решение на использование гидроизоляционного материала – микродисперсный кольматант (разработка Института «Гиредмет»), для покрытия поверхности дамбы и котлована шламохранилищ, вероятно, не сможет на долгие годы обезопасить шламовые поля.

Самым кардинальным решением является полная комплексная переработка КШ, который уже измельчен, находится на поверхности и может подаваться с действующего завода в виде пульпы.

Работ, посвященных переработке КШ, много и с пуском глиноземных производств в СССР появились первые исследования в этом направлении (ВИАМ, УФАН и др.). В переработке этого массового отхода глиноземного производства существуют два принципиально различных подхода: пиро- и гидрометаллургический. В первом способе переработки КШ основным этапом после сушки является: восстановительная электроплавка или обжиг в шахтных печах, печах кипящего слоя. Из получаемого продукта после измельчения извлекают железо в виде концентрата, глинозем, а остаток направляют на производство цемента [1]. Есть способы, в которых КШ перерабатывают для получения передельного и литейного чугуна и саморассыпающегося шлака с последующим извлечением из него глинозема и направлением остатка на изготовление цемента [2]. В ИМет УрО РАН предложено КШ подвергать восстановительному обжигу во вращающейся трубчатой печи при 1000–1100 °С. Огарок направляют в электрическую дуговую печь в смеси с углеродистым материалом и флюсом и получают Fe-Si-сплав (с 16–20% Si) и богатый РЗМ и глиноземом (46–50% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) шлак. Из последнего извлекают глинозем, а также РЗМ [3].

Гидрометаллургический способ характеризуется существенно меньшими капитальными и эксплуатационными затратами. Кислотные способы вскрытия шлама предусматривают на первой стадии магнитную и гравитационную сепарации с отделением глиноземистоизвесткового и железокислородного концентратов, а также редкоземельного концентрата. Последний перерабатывается кислотным методом с получением коагулянта, концентратов РЗМ, пигментов [4].

КШ НГЗ со шламового поля обрабатывали разбавленной серной кислотой и из пульпы (9 г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) извлекали сорбентами скандий и другие элементы [5]. Извлечение РЗМ из КШ при минимальном солевом фоне можно проводить сильными кислотами (HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), а также травильными растворами черной металлургии с получением Al-Fe-коагулянта и сиштофа [5]. Установлена принципиальная возможность извлечения РЗМ и глинозема из КШ с помощью органических кислот и культуральных жидкостей [6–7].

Экологичным решением является карбонизация пульпы КШ, при комплексной блочной технологии Института ХТТ УрО РАН, позволяющая комплексовать и переводить в раствор скандий, а также титан, цирконий и обеднять шлак по натрию. Последний, как известно, мешает металлургической переработке шлама в связи с сильным воздействием на футеровку печей. Со шламом на каждом глиноземном заводе «миллионнике» ежегодно уходит в отвалы более 150 т скандия и значительное количество других редких элементов [8].

Извлечение части содержащихся в КШ скандия, титана и циркония возможно осуществить обработкой пульпы отходящими газами печей спекания боксита с содой, кальцинации глинозема или извести. Преимуществом такой технологии является поглощение значительного количества углекислого газа, а также оксидов серы (~0,02%) и азота (~0,004%) из отходящих газов глиноземного производства. Для кальцинации 1 млн. тонн гидроксида алюминия в год, а также прокаливания потребной для технологии извести, выбросы в атмосферу углекислого газа составляют не менее 600 тыс. тонн. Карбонизация пульпы КШ позволяет также снизить токсичность шламовых полей путем снижения pH жидкой фазы с переводом щелочно-карбонатной составляющей в карбонатно-гидрокарбонатную (pH~9.0).

В промышленных аппаратах испытаны реактивная и газовая карбонизация пульпы. В результате карбонизации адсорбированные на поверхности частицы шлама соединений скандия, титана и циркония, а также натрия комплексуется и переходят в раствор. По созданной в Институте технологии эти металлы накапливаются в обрабатываемых для обработки шлама растворах до приемлемых концентраций, в том числе по оксиду скандия 35–50 г/м<sup>3</sup>. По сравнению с продуктивными растворами подземного выщелачивания урановых руд, содержащих 0,2–0,5 г/м<sup>3</sup> или 5–12 г Sc на кг извлеченного урана, получаемые по бескислотной технологии растворы богаче по скандию в 100 раз. Такая концентрация существенно облегчает дальнейшую переработку содовых растворов. Например, последующий двухстадийный гидролиз позволяет отделить основную часть соединений титана, циркония, железа, кремния от скандиевой составляющей [4, 9].

Обработка всего шлама, идущего с потока на шламовое поле на глиноземном

заводе-«миллионнике», позволяет получать многие тонны оксида скандия ежегодно и существенно улучшить экологию окружающего пространства за счет снижения pH шламовых полей и улавливаемых отходящих газов производства.

Оксиды и гидроксиды железа, как и алюмосиликаты, глинозем и кремнезем визуально под микроскопом неотличимы друг от друга, так как оптические свойства этих минералов схожи, а размеры зерен минералов менее 20 мкм. Среди крупных различимых выделений минералов присутствуют гематит ~20% и магнетит ~3% от общей массы пробы. Максимальный размер различимых зерен 0,13 мм, а в среднем 50–70 мкм. Минералы образуют нестабильные флоккулы, имеющие вид плотных зерен, которые могут разрушаться и создаваться под влиянием внешних факторов. При сепарации в слабом магнитном поле (до 0.18 Тл) выход магнитного концентрата ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ –67,8%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –6,05%,  $\text{CaO}$ –7,32%,  $\text{SiO}_2$ –4,98%,  $\text{TiO}_2$ –2,86%) невелик ввиду низкого содержания магнетита. В хвостах при этой сепарации установлено значительное количество гематита и гидроксидов железа. В магнитном поле флоккулы, образуемые гематитом и гидроксидом железа совместно с алюмосиликатами, глиноземом и кремнеземом, могут затруднить получение богатого железного концентрата с более высоким выходом. Тесная химическая связь и близкие физические свойства оксидов алюминия и кремния делают проблематичным разделением магнитной сепарацией.

Для обогащения боксита и красного шлама была проведена обработка жидкотекучих сред с помощью устройств гидроударного действия. Эти установки в отличие от известных мельящих тел в шаровых мельницах представляют систему каналов различного сечения внутри рабочих колес насосов, подбор геометрических параметров которых позволяет добиться необходимого для разрушения материалов пульсирующего давления. Кавитационная обработка пульпы существенно повышает при последующей магнитной сепарации выход железооксидного концентрата. Разрушение флоккулы коллоидных частиц облегчает поступление зернам гематита в сильном магнитном поле (1,2–1,4 Тл) в железооксидный концентрат. Этот концентрат может быть переработан по карботермическому способу: восстановительный обжиг (коксик, известняк); плавка (чугун, шлак); измельчение шлака и выщелачивание его содовым раствором (алюминатный раствор, белитовый шлам).

Выделенный после сепарации исходного красного шлама немагнитный продукт с выходом около 50% может быть использован в цементной промышленности. В Институте ХТТ УрО РАН ведутся исследования, показавшие перспективность использования в строительстве этого полупродукта. В отличие от известных работ, в которых добавки автоклавного бокситового шлама в портландцемент допускаются в количестве 15–20% и даже 20–30% без значительной потери прочности, в наших исследованиях установлены другие условия ведения технологии, при которых достаточно высокая прочность (до 10–11 МПа) достигается при небольших процентах введения связующего в КШ. В результате, как немагнитная фракция, так и исходный КШ могут использоваться как компонент конструкционных материалов не только для покрытия дорог, взлетных полос аэродромов, дамб, строительных фундаментов, но и для производства кирпича, черепицы, стеновых блоков и т. п.

Важным вкладом наших работ в применении фракции шлама глиноземного производства является бескислотная обработка КШ, позволяющая снизить содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  в продукте до величины 0,4–0,6%. В результате при использовании изделий в строительстве поверхности блоков не будут «запотевать», что важно для жилищного строительства. В части содержания щелочей в гидравлической добавке к портландцементу имеются данные, что необходимо снижение их содержания до 2,0–2,5%. Однако более важным требованием по химическому составу шламовой добавки к цементу является обеспечение требования к уровню водорастворимых щелочей (0,5%) [10]. Другим обстоятельством, сдерживающим применение КШ в жилищном строительстве иногда может явиться повышенная радиоактивность исходного боксита и соответственно шлама, что характерно для некоторых месторождений. Радиоактивность отвального КШ из шламового поля (смешанный шлам от ветвей Байера и спекания)  $10^{-9}$  кюри/кг:  $\text{Th}^{232}$ –4,98,  $\text{Ra}^{226}$ –4,7,  $\text{K}^{40}$ –0,477,  $\text{U}^{238}$ –0,15. Содержание урана и тория, определенные с помощью масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на оборудовании «Спектротомасс-2000», установлено равным соответственно, мас. %:  $2,3 \cdot 10^{-3}$  и  $3,9 \cdot 10^{-3}$ . По разработанной в ИХТТ УрО РАН блочной технологии с извлече-

нием скандиевого концентрата по содощелочной технологии возможно снизить содержание радиоактивных компонентов в КШ и вывести их в отдельный концентрат совместно с соединениями титана, циркония и железа.

### **Выводы**

Шламоотвалы глиноземного производства занимают сотни гектаров площади сами по себе, и еще большие площади вокруг карт шламоотвалов экологически страдают от этого соседства. Проводимые работы по рекультивации шламоотвалов снижают, но полностью не устраняют экологическое воздействие на природу и человека. Покрытие шламового поля слоем инертных отходов и почвы с последующим травопосевом снимает лишь вопрос пылеуноса. Кроме того, рекультивирована только небольшая их площадь.

Коренным решением в улучшении окружающей среды является глубокая переработка отхода с получением ряда ценных продуктов, имеющих большой спрос на рынке. Поэтому в сообщении кратко показана перспектива блочного технологического решения переработки многоцелевого отхода – красного шлама.

Магнитная и гравитационная сепарации с возможным применением кавитационной обработки пульпы позволяют выделить фракции шлама пригодные для черной металлургии, глиноземного производства, цементной промышленности. Содощелочная технология переработки шлама позволяет не только поглощать токсичные компоненты ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{SO}_2$ ) сбросных газов печей спекания и кальцинации, а также получать скандиевый и титаноциркониевый концентраты, но и понижать щелочность сбросной пульпы на шламовые поля за счет перевода каустической щелочи в гидрокарбонат.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 10–03–96039-р\_урал\_а) и Президиума УрО РАН (проект № 09-П-3–1005 и молодежный грант № 10–3-ИП-168).*

### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Патент Франции № 1336621. Оpubл. 22.07.1963.
2. Кудинов Б. З., Бычин А. И., Леонтьев Л. И. // Цветные металлы. 1967. № 1. С. 63–66.
3. Ватолин Н. А. // Химия в интересах устойчивого развития. 1993. Т.1. С. 337–341.
4. Сабирзянов Н. А., Яценко С. П. Гидрохимические способы комплексной переработки боксита. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. – 386 с.
5. Смирнов Д. И., Молчанова Т. В., Водолазов Л. И., Пеганов В. А. // Цветные металлы. 2002. № 8. С. 64–69.
6. Николаев И. В., Захарова В. И., Хайруллина Р. Т. // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 2000. № 2. С. 19–26.
7. Хайруллина Р. Т., Захарова В. И., Каравайко Г. И. // Цветные металлы. 2005. № 11. С. 67–70.
8. Yatsenko S. P., Pyagai I. N. Red Mud Pulp Carbonization with Scandium Extraction during Alumina Production. Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2010. V. 44. № 4. P.563–568.
9. Патент РФ № 2247788 Способ получения скандия из красного шлама. Яценко С. П., Сабирзянов Н. А., Пасечник Л. А. и др. Оpubл. 10.03.2005. Бюл. № 7.
10. Шморгуnenко Н. С., Корнеев В. И. Комплексная переработка и использование отвальных шламов глиноземного производства. М.: Металлургия. 1982, – 128 с.

## КОНВЕРСИЯ РАСТВОРОВ В ТЕХНОЛОГИИ ГИДРОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ КРАСНОГО ШЛАМА

А.Т. Ибрагимов, С.В. Будон, А.Р. Сабитов, О.И. Михайлова, М.Н. Печёнкин

АО «Алюминий Казахстана», г. Павлодар, Казахстан

В результате автоклавного разложения красного шлама гидрохимическим способом получают алюминатные растворы с каустическим модулем  $\alpha_{\text{ку}} = 6 \div 12$ . Из таких растворов выделить алюминий в твердую фазу способами, применяемыми в промышленности, либо невозможно, либо нецелесообразно. Самопроизвольное разложение таких растворов при снижении температуры с выделением гидроксида алюминия (что широко используется в способе Байера) в данном случае невозможно из-за отсутствия насыщения растворов по оксиду алюминия. Выделение же гидроксида алюминия карбонизацией растворов, применяемой в способах спекания высококремнистых бокситов и нефелинов, нецелесообразно в виду перевода больших количеств гидроксида натрия (калия) в карбонаты [1].

Существуют два варианта конверсии растворов с каустическими модулями  $\alpha_{\text{ку}} = 6 \div 12$ .

По первому варианту выделение гидроксида алюминия проводится в две стадии:

- а) упаривание раствора до концентрации ( $\text{Na}_2\text{O}_{\text{ку}} = 450 \div 500$  г/л) с кристаллизацией гидроалюмината натрия ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ );
- б) растворение гидроалюмината натрия с получением алюминатного раствора с  $\alpha_{\text{ку}} = 1,6 \div 1,8$  с последующим выделением из раствора гидроксида алюминия декомпозицией.

Высокомодульный раствор после отделения гидроалюмината натрия с каустическим модулем  $\alpha_{\text{ку}} = 30 \div 35$  возвращается в голову процесса.

Основной недостаток данного способа заключается в необходимости упаривания растворов до высоких концентраций по  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{ку}}$ , что ведет к быстрому износу оборудования и большому расходу пара.

По второму варианту оксид алюминия выделяется из раствора, полученного при выщелачивании красного шлама, путем синтеза трехкальциевого гидроалюмината (ТКГА).

Осаждение глинозема из алюминатного раствора в виде ТКГА протекает по реакции:



Эта реакция обратима. При температурах ниже  $100^\circ\text{C}$  равновесие реакции сдвигается вправо в сторону образования трехкальциевого гидроалюмината, а при  $200^\circ\text{C}$  и выше идет разложение этого соединения с переходом окиси алюминия в щелочной раствор и образованием гидроксида кальция.

Взаимодействие в системе  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$  изучалось многими исследователями с целью разработки научных основ процесса осаждения гидроксида алюминия из низкомодульных алюминатных растворов. Систематическими являются работы М. Г. Лейтейзен, где изучено взаимодействие между оксидом кальция и алюминатными растворами при температурах 95, 155,  $200^\circ\text{C}$  и построены изотермы растворимости трехкальциевого алюмината при этих температурах. Показано, что при температурах  $95 \div 200^\circ\text{C}$  в широком интервале концентраций щелочных растворов (от 0 до 22%  $\text{Na}_2\text{O}$ ) образуется только трехкальциевый гидроалюминат [1] (рис. 1). Эта система определяет превращения, которым подвергается известь, когда отсутствует сода в алюминатных растворах. Для каждой температуры выше соответствующей изотермы лежит область растворов, где алюминат кальция является стабильной фазой. Ниже изотермы системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$  находится область

существования фазы  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Составы растворов, лежащих на кривых, отвечают одновременному существованию алюминатов кальция и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Заштрихованная область 4 на рисунке 1 соответствует составам среднемолекулярных растворов (СМР), образующихся в процессе высокотемпературного выщелачивания красного шлама, проведенного в лабораторных условиях АО «Алюминий Казахстана». Эта область в основном располагается выше изотермы  $95^\circ\text{C}$ , то есть при добавлении к таким растворам извести образуется ТКГА.

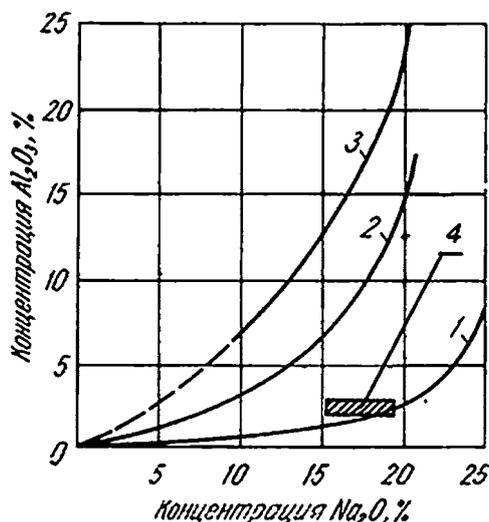


Рис. 1. Изотермы системы:  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$   
1 – при  $95^\circ\text{C}$ ; 2– $155^\circ\text{C}$ ; 3– $200^\circ\text{C}$

Для отработки полного цикла процесса гидрохимической переработки красного шлама с получением высокомолекулярных растворов (ВМР) с каустическим модулем  $\alpha_{\text{ку}} \sim 30$  была проведена конверсия среднемолекулярных растворов известковым молоком (каустический модуль  $\alpha_{\text{ку}} = 10 \div 11$ ) через образование ТКГА.

Синтез ТКГА производился при различных температурах:  $75$ ,  $85$  и  $95^\circ\text{C}$  и в течение 1, 2 и 3 часов со снятием кинетики через  $0,5 \div 1,0$  час. Для образования ТКГА дозировалось известковое молоко из расчета связывания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  из раствора до получения каустического модуля  $\alpha_{\text{ку}} = 30$ . Выдержка растворов с известковым молоком проводилась в термостатах с перемешиванием.

Результаты лабораторных исследований по синтезу ТКГА приведены в таблице 1. При разовом дозировании  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  на расчетный каустический модуль  $\alpha_{\text{ку}} = 30$  фактический модуль увеличивался от исходного  $\alpha_{\text{ку}} = 10,1$  до  $\alpha_{\text{ку}} = 17$  (при температурах  $75 \div 90^\circ\text{C}$ ) и до  $\alpha_{\text{ку}} = 21$  (при температуре  $95^\circ\text{C}$ ) практически за 1 час. Увеличение времени выдержки при конверсии растворов до 3-х часов не дало положительного результата.

Увеличение степени конверсии раствора и получение заданного каустического модуля было достигнуто при дробном дозировании  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Испытывались следующие пропорции:

- по 100% – через 1 час выдержки;
  - по 50% – через каждые полчаса,
- при температуре  $95^\circ\text{C}$  (см. табл. 1, опыты 5.1 и 5.2).

В опытах № 5.1 и 5.2 (табл. 1) с пропорциями дозирования известкового молока 100% и 50% были получены одинаковые результаты по конечному модулю жидкой фазы:  $\alpha_{\text{ку}} = 31,6 \div 31,8$  единиц, что соответствует заданному.

Таблица 1

**Состав жидких фаз при конверсии среднемодульного раствора  
в высокомолекулярный через образование ТКГА**

№ опыта	Условия опыта			№ пробы	Наименование пробы	Состав жидких фаз, %					
	t, °C	Время, час	Пропорц. доз. изв. молока, %			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O <sub>T</sub>	Na <sub>2</sub> O <sub>кб</sub>	Na <sub>2</sub> O <sub>ку</sub>	Мод. ку	Извл. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	90	0	100		Исходный СМР	35,7			218,6	10,1	
		1		1.1	Ж. ф. после обработки	19,4	200,5	0,4	200,1	17,0	45,7
		2		1.2		18,9	195,4	0,5	194,9	17,0	47,1
		3		1.3		19,1	202,3	0,2	202,1	17,4	46,5
		3 (без кин.)	100	1.4		18,1	203,6	0,2	203,4	18,5	49,3
2	75	0	100		Исходный СМР	35,7			218,6	10,1	
		1		2.1	Ж. ф. после обработки	19,1	194,5	0,3	194,2	16,7	46,5
		2		2.2		18,6	194,8	0,3	194,5	17,2	47,9
		3		2.3		18,4	194,9	0,2	194,7	17,4	48,5
		3 (без кин.)	100	2.4		19,1	202,3	0,2	202,1	17,4	46,5
3	95	0	100		Исходный СМР	35,7			218,6	10,1	
		1		3.1	Ж. ф. после обработки	14,4	188,9	1,9	187,0	21,4	59,7
4	90	0			Исходный СМР	31,1	222,9	0,6	222,3	11,8	
		2	100	4.1	Ж. ф. после обработки	19,9	215,0	0,7	214,3	17,7	36
5.1	95	0			Исходный СМР	33,4	206,8	0,9	205,9	10,1	
		1	100	5.1.1.	Ж. ф. после обработки	15,6	188,9	0,4	188,5	19,9	53,3
		2	100	5.1.2.		9,4	178,8	1,2	177,6	31,1	71,9
		2 (без кин.)	200	5.1.3.		9,1	177,4	1,6	175,8	31,8	72,8
5.2	95	0			Исходный СМР	33,4	206,8	0,9	205,9	10,1	
		0,5	50	5.2.1.	Ж. ф. после обработки	22,7	197,0	0,9	196,1	14,2	32
		1	50	5.2.2.		15,0	188,5	0,9	187,6	20,6	55,1
		1,5	50	5.2.3.		10,4	180,4	1,7	178,7	28,3	68,9
		2	50	5.2.4.		8,9	172,8	1,7	171,1	31,6	73,4
		2 (без кин.)	50	5.2.5.		8,9	174,4	1,7	172,7	31,9	73,4
6	85	0			Исходный СМР	37,0	262,7	0,3	262,4	11,7	
		1	100	6.1	Ж. ф. после обработки	18,4	233	0,9	232,1	20,8	50,3
		2	50:50	6.2		18,9	231,9	1,2	230,7	20,1	48,9
7	95	0			Исходный СМР	36,7	248,2	0,3	247,9	11,1	
		2	100	7	Ж. ф. после обработки	17,8	231,7	0,3	231,4	21,4	51,5

Таблица 2

**Состав твердых фаз при конверсии среднемодульного раствора  
в высокомодульный через образование ТКГА**

№ опыта	Условия опыта			№ пробы	Наименование пробы	Состав твердых фаз, %					
	t, °C	Время, час	Пропорц. доз. изв. молока, %			Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> мол.
5.1	95	2	100	5.1	Осадок ТКГА	0,08	17,8	0,52	51,5	0,08	4,78
5.2	95	2	50	5.2	Осадок ТКГА	0,08	16,7	0,50	52,6	0,06	5,19

Как представлено в таблице 2, молекулярное отношение CaO к Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в осадках, полученных от опытов №№ 5.1 и 5.2, составило 4,78÷5,19. Это указывает, что кроме трехкальциевого гидроалюмината, в них присутствует избыток непрореагировавшего гидроксида кальция.

### ВЫВОДЫ

По результатам лабораторных исследований по синтезу трехкальциевого гидроалюмината при конверсии среднемодульных алюминатных растворов в высокомодульные определено:

- Оптимальной температурой образования ТКГА является – 95 °С.
- Продолжительность процесса – 2 часа.
- Дозирование известкового молока необходимо осуществлять в 2 приема: сразу и через 1 час выдержки, по 100% от расчетного количества Ca(OH)<sub>2</sub>, необходимого для получения каустического модуля конечного раствора (ВМР)  $\alpha_{\text{ку}} \sim 30$  единиц;

В этих условиях в твердую фазу переходит ~ 73% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а содержание его в растворе снижается с 33,4 до 8,9 г/л.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Сажин В. С. Новые гидрохимические способы комплексной переработки алюмосиликатов и высококремнистых бокситов. – М.: Металлургия, 1988, 215 с.

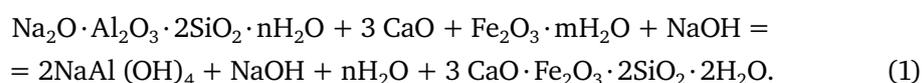
## ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ВЫДЕРЖКА КРАСНОГО ШЛАМА ПЕРЕД ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕМ

А.Т. Ибрагимов, С.В. Будон, А.Р. Сабитов, О.И. Михайлова, С.А. Твердохлебов

АО «Алюминий Казахстана», г. Павлодар, Казахстан

По способу гидрохимической переработки красные шламы выщелачиваются высокомолекулярными щелочными растворами при высоких температурах в присутствии извести. При этом глинозем переходит в раствор в виде алюмината натрия, а кремнезем связывается оксидами кальция и железа в малорастворимое в условиях выщелачивания соединение – железистые гидрогранаты. Разложение красного шлама по гидрогранатовой технологии перспективно, так как железистый гидрогранат не содержит в своем составе ценных компонентов [1].

Химизм процесса разложения красного шлама можно представить схематично реакцией:



Как представлено на рисунке 1, красный шлам успешно выщелачивается при концентрациях  $\text{Na}_2\text{O}$  ~250÷300 г/л (заштрихованная область) и температурах ~240÷280 °С [2]. В таких условиях исключается кристаллизация натриево-кальциевого гидросиликата. Кремнезем, содержащийся в составе красного шлама переходит преимущественно в состав железистых гидрогранатов вида:  $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Оксиды кальция и железа, участвующие в связывании  $\text{SiO}_2$ , как и вновь образовавшееся соединение в алюминатных растворах обладают низкой растворимостью. Это обстоятельство позволяет добиться высоких показателей по извлечению полезных компонентов из красного шлама, сравнимых с его переработкой на спекательном переделе.

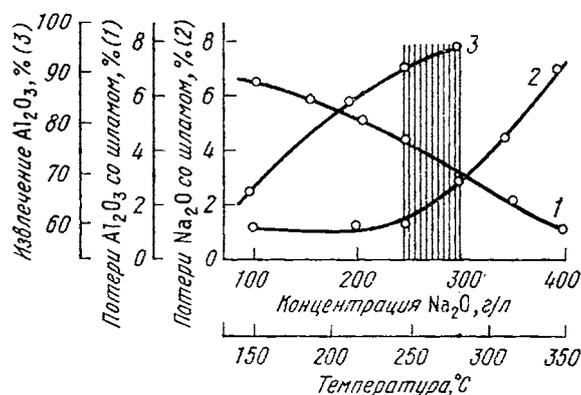


Рис. 1. Зависимость остаточного содержания полезных компонентов при выщелачивании красного шлама от температуры и концентрации раствора

На АО «Алюминий Казахстана» в лабораторных условиях были проведены исследования по автоклавному выщелачиванию красных шламов с использованием высокомолекулярных щелочно-алюминатных растворов (ВМР). Были определены оптимальные условия проведения процесса. Концентрация исходного раствора (модуль каустический ~30 ед.), при котором достигалась минимальная величина потерь щелочи в шлам, составила по  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{ку}}$  ~300 г/л при высоком извлечении глинозема. Условия выщелачивания в автоклаве были следующие: продолжительность – 1 ч., температура – 240 °С.

Как представлено на рисунке 2, по рентгенограмме исходного красного шлама идентифицируются в его составе два основных кремнеземсодержащих соединения: гидроалюмосиликат натрия (ГАСН) и каолинит.

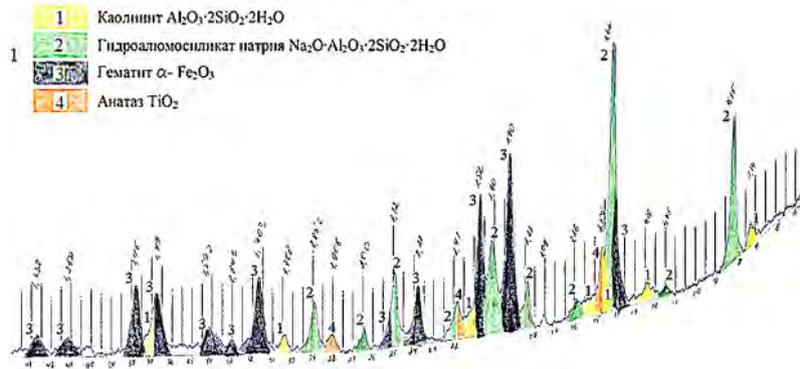


Рис. 2. Рентгенограмма фазового состава исходного красного шлама

Проводились исследования по определению влияния предварительной выдержки красного шлама с ВМР при атмосферных условиях и температуре 95 °С, с перемешиванием в течение 30 мин перед загрузкой реакционной смеси в автоклав.

Предварительная выдержка производилась с целью ускорения процесса разложения ГАСН – основной фазы в красном шламе. Исследовалась возможность уменьшения времени автоклавного выщелачивания, либо увеличения извлечения полезных компонентов при сохранении времени. В таблице 1 приведены результаты по извлечению  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Na}_2\text{O}$  с выдержкой и без неё при прочих одинаковых условиях выщелачивания красного шлама в автоклаве ( $M_{\text{изв.}}=1,6\div 1,8$  ед.;  $\tau = 1$  ч.;  $t = 240^\circ\text{C}$ ;  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{ку}} = 300$  г/л).

Таблица 1

**Влияние предварительной выдержки красного шлама с ВМР на извлечение полезных компонентов при автоклавном выщелачивании**

№ пробы.	Выдержка	Извлечение, %	
		$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$
1	Без выдержки	57,2	83,2
2	Выдержка – 30 мин	57,8	82,5

Предварительная выдержка красного шлама с ВМР не обеспечивает увеличение извлечения полезных компонентов при последующем его выщелачивании в условиях автоклава.

Для определения факторов, влияющих на процесс разложения красного шлама под действием ВМР, была проведена серия лабораторных опытов по выдержке пульпы перед автоклавами в термостате при температурах: 80; 90; 95 и 105 °С. Пульпа перемешивалась в течение 30 и 60 мин со снятием кинетики перехода в раствор  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{SiO}_2$  и химическим анализом твердых фаз на 2, 5, 10 и 15 мин проведения процесса. Результаты по изменению концентрации растворов приведены в таблице 2.

Таблица 2

**Кинетика изменения концентрации растворов**

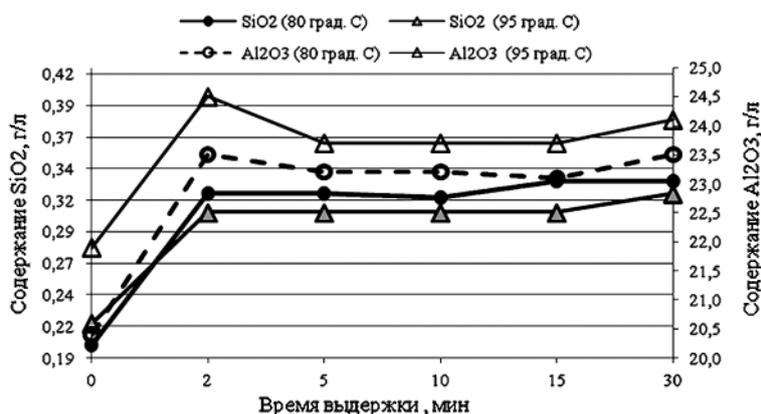
Температура выдержки	80 °С				90 °С				90 °С			
	Состав растворов, г/л											
Время выдержки, мин	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}_T$	$\text{SiO}_2$	$\alpha_{\text{ку}}$ , ед.	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}_T$	$\text{SiO}_2$	$\alpha_{\text{ку}}$ , ед.	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}_T$	$\text{SiO}_2$	$\alpha_{\text{ку}}$ , ед.
0	20,4	240,2	0,20	19,2	18,5	215,8	0,11	19,0	22,4	265,4	0,30	19,4
2	23,5	242,3	0,32	16,8								
5	23,2	245,5	0,32	17,2								
10	23,2	244,0	0,32	17,1								
15	23,1	242,3	0,33	17,1	19,8	218,2	0,18	18,0	22,4	261,5	0,32	19,1
30	23,5	242,3	0,33	16,8	20,5	218,5	0,21	17,3	22,6	260,6	0,31	18,9
60									23,3	263,3	0,30	18,5

Таблица 2 (продолжение).

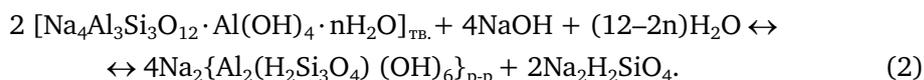
## Кинетика изменения концентрации растворов

Температура выдержки	95 °С				105 °С			
	Состав растворов, г/л							
Время выдержки, мин	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O <sub>T</sub>	SiO <sub>2</sub>	α <sub>кy</sub> , ед.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O <sub>T</sub>	SiO <sub>2</sub>	α <sub>кy</sub> , ед.
0	21,9	249,4	0,22	18,5	22,4	265,4	0,30	19,4
2	24,5	264,9	0,31	17,7				
5	23,7	256,1	0,31	17,6				
10	23,7	253,0	0,31	17,5				
15	23,7	251,4	0,31	17,4	24,2	271,3	0,34	18,2
30	24,1	251,2	0,32	17,0	24,2	266,7	0,33	18,0
60					24,7	268,6	0,32	18,0

Максимальный переход в раствор Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> происходит уже на первых 2÷5 минутах выдержки (рис. 3). В высокомолекулярных растворах, где много свободной щелочи и сравнительно мало алюмината натрия существуют условия для разложения кремнеземсодержащих соединений красного шлама [3].

Рис. 3. Кинетика изменения содержания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> в растворах в зависимости от температуры и времени выдержки

При растворении ГАСН кремнезем, содержащийся в его составе, будет взаимодействовать не с алюминатом натрия, а со щелочью, образуя силикат натрия:



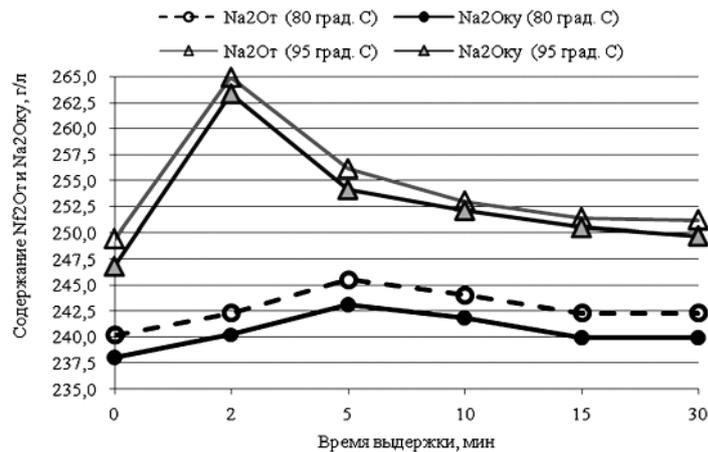
Комплексные ионы  $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{Si}_3\text{O}_4)(\text{OH})_6]^{2-}$  в высокомолекулярных щелочно-алюминатных растворах разлагаются:



благодаря чему в таких растворах силикатные ионы преобладают.

При этом, SiO<sub>2</sub>, переходящий в раствор достигает равновесного содержания по уровню в нем концентрации Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 3). При дальнейшем увеличении времени выдержки содержание компонентов в жидкой фазе либо сохраняется, либо даже снижается, за счет обратного процесса обескремнивания через образование ГАСН. При увеличении температуры выдержки количество SiO<sub>2</sub> в растворах не увеличивается, так как параллельно интенсифицируется и процесс образования ГАСН.

Как представлено на рисунке 4, при увеличении времени выдержки возрастают потери щелочи в шлам за счет обескремнивания раствора. При температуре 95 °С при первых 2 мин выдержки наблюдается увеличение концентрации щелочи в растворе. Однако фактическое содержание щелочи будет меньше. Так как наибольший фон повышению SiO<sub>2</sub> в растворе создает растворение ГАСН, а это кремнеземсодержащее со-

Рис. 4. Кинетика изменения содержания Na<sub>2</sub>O в растворах в зависимости от температуры и времени выдержки

единение в составе красного шлама наиболее массовое. Силикат натрия, существующий в виде иона  $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$  (реакция 3), при проведении анализа раствора методом титрования будет определяться как щелочь. Этого не наблюдается при температуре выдержки 85 °С, так как на первых минутах контакта красного шлама с ВМР при снижении температуры затормаживается процесс растворения ГАСН.

Кинетика изменения состава твердых фаз при предварительной выдержке красного шлама с ВМР перед автоклавным выщелачиванием представлена в таблицах 3 и 4. Выбраны результаты опытов с такими же температурами выдержки 80 и 95 °С, как и при снятии кинетики по растворам.

Таблица 3

#### Кинетика изменения химического состава шламов при температуре выдержки 80 °С

Условия опыта		Наименование пробы	Состав твердых фаз, %					Разложение по шламу, %
Температура выдержки	Время выдержки, мин		Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
		Исходный красный шлам	11,3	23,0	20,3	1,36	29,3	
80 °С	0	Исходная смесь 1	11,0	22,0	20,4	1,59	30,1	2,66
	2	Смесь 2	11,5	22,0	21,1	1,53	30,1	2,66
	5	Смесь 3	12,0	21,5	20,5	1,38	30,2	2,98
	10	Смесь 4	11,6	21,8	20,8	1,49	30,8	4,87
	15	Смесь 5	11,6	21,5	20,6	1,45	30,1	2,66
	30	Смесь 6	11,4	21,6	20,9	1,46	30,9	5,18

Таблица 4

#### Кинетика изменения химического состава шламов при температуре выдержки 95 °С

Условия опыта		Наименование пробы	Состав твердых фаз, %					Разложение по шламу, %
Температура выдержки	Время выдержки, мин		Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
		Исходный красный шлам	11,26	23,0	20,3	1,36	29,3	
95 °С	0	Исходная смесь 1	11,9	22,2	19,9	1,49	30,2	2,98
	2	Смесь 2	11,2	21,8	20,1	1,70	30,8	4,87
	15	Смесь 3	11,5	21,6	20,2	1,66	30,6	4,25
	30	Смесь 4	11,5	21,5	20,0	1,68	30,4	3,62

Разложение шлама, рассчитанное по отношению содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в твердых фазах к исходному красному шламу, составляет максимальное значение  $\sim 5\%$ , что является незначительной величиной. Причем этот результат достигается при пониженной температуре выдержки, так как замедляется процесс обескремнивания.

Таким образом, исходя из вышеизложенного материала, проведение процесса предварительной выдержки красного шлама под действием ВМР перед автоклавным выщелачиванием является нецелесообразным мероприятием. Эту стадию в способе гидрохимической переработки красного шлама следует исключить, так как не достигаются цели: уменьшить время автоклавного выщелачивания или увеличить извлечение полезных компонентов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Понаморов В. Д., Сажин В. С., Ни Л. П. Гидрохимический щелочной способ переработки алюмосиликатов. М.: Metallurgizdat, 1964, 164 с.
2. Ни Л. П., Гольдман М. М., Соленко Т. В. Переработка высокожелезистых бокситов. М.: «Металлургия», 1979, 248 с.
3. Манвелян М. Г., Ханамирова А. А. Обескремнивание щелочных алюминатных растворов. Ереван, Из-во АН Армянской ССР, 1973, 299 с.

## СОДО-ИЗВЕСТКОВОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ НЕФЕЛИНОВЫХ ШЛАМОВ В ТЕХНОЛОГИИ СУХОГО СПОСОБА ПРОИЗВОДСТВА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

*Е.В. Сизякова, В.М. Сизяков*

Санкт-Петербургский государственный горный университет (СПГГУ),  
г. Санкт-Петербург, Россия

Нефелины играют существенную роль в сырьевом балансе отечественной алюминиевой промышленности. В настоящее время из нефелинов производят 40% всего российского глинозема. Ввиду ограниченных запасов байеровских бокситов в нашей стране доля «нефелинового» глинозема в обозримую перспективу будет возрастать. Этот рост будет обеспечен, главным образом, за счет существенного увеличения объемов переработки кольских нефелиновых концентратов [1, 2].

Как известно, Санкт-Петербургским государственным горным университетом (СПГГУ) разработан масштабный план модернизации способа комплексной переработки кольских нефелиновых концентратов. План разработан в соответствии с заданием Оперативного Штаба В.В. Путина по выводу из кризиса Пикалевских производственных предприятий. В основе модернизации лежит решение проблемы перевода технологии на сухой способ производства глинозема и портландцемента [2].

Сущность сухого способа заключается в интенсивной обработке предварительно высушенных шихт в системе циклонных теплообменников взвешенного слоя, сопряженных с короткой вращающейся печью (рис. 1). В результате расход топлива сокращается на 40–50%, а производительность технологических линий возрастает в 3 раза.



Рис. 1. Внешний вид установки сухого способа производства, печь  $\varnothing 4 \times 70$  м

Для надежного функционирования сухого способа следует существенно сократить в шихтах содержание щелочи, способной к диссоциации на оксиды  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$  с дальнейшими возгонами, приводящими к зарастанию циклонных теплообменников. В технологии глинозема эти вопросы решаются за счет связывания щелочных компонентов в алюминаты щелочных металлов и сокращения оборота свободной каустической щелочи через спекание путем самостоятельной переработки гидrolитной промводы.

При производстве портландцемента в способе комплексной переработки нефелинов, где в качестве силикатного компонента используется нефелиновый шлам, возникает проблема повышенного содержания в нем (шламе) щелочи, что может привести к осложнениям в работе циклонных теплообменников.

В настоящее время содержание щелочи в нефелиновом шламе  $\sim 1,5\%$   $\text{Na}_2\text{O}$ , что превышает допустимое значение более чем в 2 раза.

Поставленная задача снижения щелочи в нефелиновом шламе решается на основе его комбинированного выщелачивания содо-известковым способом.

Попутно со щелочью в рамках разрабатываемой технологии из нефелинового шлама доизвлекается также глинозем.

Формирование свойств нефелинового шлама зависит от параметров процессов выщелачивания и его последующей промывки. С позиций физической химии процесс выщелачивания основан на различной растворимости компонентов спека, термодинамической неустойчивости образующихся растворов, а также различной скорости взаимодействия компонентов спека с алюминатным щелочным раствором.

Нефелиновый спек представляет собой сложную многокомпонентную систему, в которой извлечение полезных компонентов определяется фазовым составом спека и отвечает условиям его формирования при высокотемпературной обработке [3].

Основными фазами в системе являются: алюминат натрия –  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{NaAlO}_2)$ ; феррит натрия –  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{NaFeO}_2)$ ; двухкальциевый силикат –  $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 (\text{Ca}_2\text{SiO}_4)$ .

В результате агитационного выщелачивания нефелинового спека получают белитовый (нефелиновый) шлам ( $86\text{--}88\%$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Na}_2\text{O}$ ). Существенным недостатком промышленного способа выщелачивания является повышение температуры до  $90^\circ\text{C}$  непосредственно в среде выщелачивания (шаровых мельницах). Это приводит к существенному недоизвлечению глинозема и щелочи, главным образом за счет кристаллизации гидроалюмосиликата натрия.

Профессором Сизяковым В.М. разработан способ низкотемпературного выщелачивания нефелиновых спеков, что практически исключает образование ГАСН и обеспечивает повышение извлечения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Na}_2\text{O}$  на  $2\text{--}3\%$ . Способ намечен к промышленному внедрению [2, 4, 5].

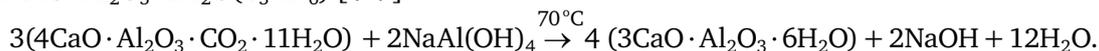
Для научного обоснования решений по разрабатываемой технологии изучен фазово-минералогический состав нефелиновых шламов: промышленного, низкотемпературного и шлама после содовой обработки. Промышленный нефелиновый шлам Пикалевского глиноземного комбината (в настоящее время ЗАО «БАЗЭЛ Цемент – Пикалево») отвечает составу, % мас.:  $85,0\text{--}88,0$  – белит ( $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ );  $12,0\text{--}15,0$  – суммарное содержание примесных фаз, в том числе  $5,0\text{--}7,0$  –  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ;  $2,0$  – гидрокарбоалюмината –  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{mCO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ , остальные примеси – гидроалюмосиликат натрия  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  –  $5,0\%$ ; нефелин, стекло –  $2\text{--}3\%$  [5, 6].

Фазово-минералогический состав низкотемпературного шлама отличается от промышленного: содержание ГАСН снижается с  $5,0$  до  $2,0\%$ , количество ГКАК повышается с  $2,0$  до  $8,0\text{--}9,0\%$ , появляется натриево-кальциевый гидросиликат (NCS)  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , примерно  $1\text{--}1,5\%$ .

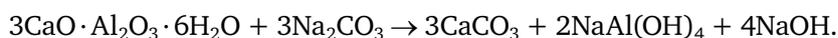
При низкотемпературном выщелачивании снижается степень разложения двухкальциевого силиката, т. е. степень перехода  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в алюминатный раствор, а вместо ГАСН кристаллизуется более «благоприятный» с позиции потерь полезных компонентов ГКАК.

Дальнейшие исследования по предлагаемой технологии проводили с использованием низкотемпературного шлама, что отвечает задаче повышения эффективности комплексной переработки нефелинов.

В системе промывки шлама происходит реакция трансформации гексагонального ГКАК как неустойчивой фазы в устойчивую фазу кубической сингонии  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} (\text{C}_3\text{AH}_6)$  [4–7]:



В области слабых промвод (IV ступень промывки) реализовали реакцию разложения  $\text{C}_3\text{AH}_3$  щелочно – алюминатным раствором, обогащенным содой  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{УГЛ}}/\text{Na}_2\text{O}_{\text{К}} = 0,5$ .



Реакция протекает в соответствии с закономерностями в многокомпонентной системе  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  в поле устойчивости  $\text{CaCO}_3$ . Результаты лабораторных исследований представлены на рисунке 2.

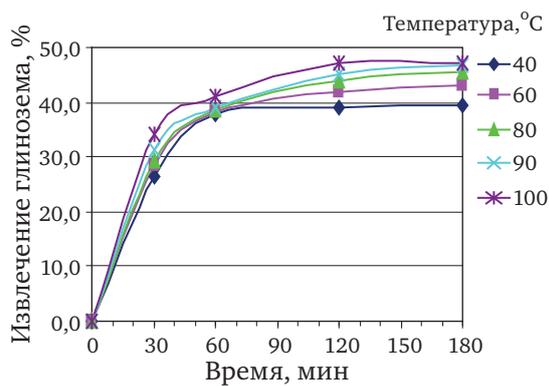
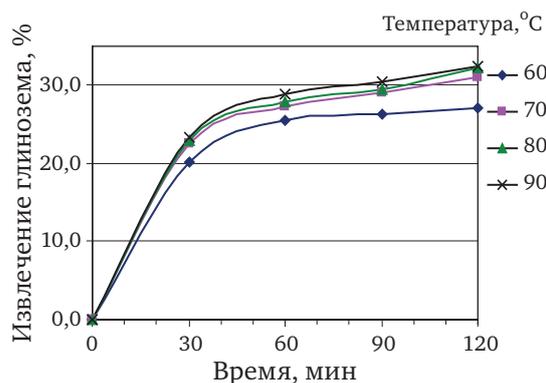


Рис. 2. Результаты извлечения глинозема в процессе содового выщелачивания низкотемпературного шлама при разных температурах ( $\text{Na}_2\text{O}_{\text{УГЛ}} / \text{Na}_2\text{OK} = 0,5$ ; экспозиция – 2 часа)

Рис. 3. Результаты доизвлечения щелочи из нефелинового шлама при разных температурах ( $\text{Ж} : \text{T} = 3,5 : 1$ ,  $\gamma_{\text{изв}} = \text{CaO}_{\text{акт}} / \text{R}_2\text{O} = 2$ )

Таблица 1

**Химический состав промышленного и низкотемпературного нефелиновых шламов**

Наименование	П. п.п.	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
Промышленный шлам	3,35	30,57	57,92	1,52	2,38	2,53	0,99	0,74
Низкотемпературный шлам	3,40	30,81	58,28	1,56	2,42	2,13	0,81	0,59
Низкотемпературный шлам после содовой обработки	3,25	31,35	58,5	1,48	2,52	1,53	0,85	0,52

Наиболее наглядно результаты исследований могут быть представлены в виде таблицы, где сравниваются составы нефелиновых шламов. Как следует из таблицы, доизвлечение глинозема в результате содового выщелачивания составит: 0,6% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на 1 тонну шлама или 3,6% на 1 тонну глинозема (выход шлама на 1 т. глинозема составляет примерно 6 т.)

Доизвлечение щелочи из нефелинового шлама при его известковой обработке протекает на основе 2-х параллельных процессов:

- а) путем прямого ионообмена  $\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Na}^+$  в составе примесей вторичных ГАСН при  $\text{Na}_2\text{O}_K = 5$  г/л;
- б) за счет условий гидролиза натриево-кальциевого гидросиликата.

Нефелиновый шлам после VI ступени промывки сгущается с добавлением флокулянта Alclar 500,550 и с влажностью 40% поступает в систему реакторов, где обрабатывается известковым молоком концентрацией  $\text{CaO}_{\text{акт}} = 250$  г/л (при соответствующей дозировке) и слабой промводой при  $\text{Ж} : \text{T} = 3,5 : 1$ . Жидкая фаза шлама содержит 0,5–1,0 г/л Na<sub>2</sub>O<sub>K</sub> и столько же Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Слабая концентрация каустической щелочи весьма благоприятна для реакции ионного обмена в составе ГАСН и реакции гидролиза натриево-кальциевого гидросиликата, соответственно [8]:

- 1)  $2\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}$  с коэффициентом замещения  $\text{Na}^+ \approx 0,33$  с образованием натриево-кальциевого гидроалюмосиликата  $\text{Na}_4\text{Ca} [\text{AlSiO}_4]_3 \cdot (\text{OH})_3$  или  $1,33\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,67\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .
- 2)  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{aq} \rightarrow 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Для уточнения механизма гидрохимической обработки нефелинового шлама и оптимизации технологического режима извлечения щелочей были выполнены экспериментальные исследования кинетики гидрохимической обработки нефелинового шлама.

При проведении опытов была использована проба шлама низкотемпературного выщелачивания.

Выборочные результаты проведенных исследований отображены на рисунке 3.

Сравнительные данные по составу нефелинового шлама до и после известковой обработки приведены в таблице 2.

Таблица 2

## Химический состав нефелинового шлама

Наименование	П. п. п.	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
Шлам после низкотемпературного выщелачивания	3,40	30,81	58,28	1,56	2,42	2,13	0,81	0,59
Шлам после содовой и известковой обработки	3,43	31,88	58,42	1,59	2,45	1,42	0,40	0,30

Исследования фазово-минералогического состава нефелинового шлама после известковой обработки показывают, что в осадке появляется натриево – кальциевый гидроалюмосиликат ( $\approx 2\%$ ), присутствующий в виде тетраэдров со срезанными вершинами, показателем преломления  $N_{\text{СР}} = 1,535 \pm 0,005$ , полученные дифрактограммы дают максимумы при  $d/n = 0,478; 0,294; 0,261; 0,241$  нм; вместо фазы CSN появляется гидрат двухкальциевого силиката  $2\text{Ca} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Для обоснования оптимальных параметров технологии известкового выщелачивания нефелиновых шламов как наиболее существенного процесса использован метод математического планирования экспериментов.

Планирование экспериментов подчинялось определенным правилам. Для первичной оценки был реализован дробный факторный эксперимент (ДФЭ  $2^{4-1}$ ), дающий приближенную математическую модель и позволяющий выбрать направление дальнейших научных поисков. Далее, на основании полученных результатов был разработан ортогональный центрально-композиционный план (ОЦКП), более полно описывающий математическую зависимость изучаемого процесса гидрохимической обработки нефелинового шлама известковым молоком от различных параметров.

Полученное линейное уравнение первого порядка:

$$\hat{Y} = 43,38 + 4,81x_1 + 6,93x_2 + 8,441x_3 + 1,441x_4 + 0,066x_1x_2 + 0,235x_1x_3 + 0,116x_1x_4 + 0,116x_2x_3 + 0,235x_2x_4 + 0,066x_3x_4 \quad (1)$$

где  $\hat{Y}$  – R<sub>2</sub>O, г/л;  $\tilde{x}_1$  – температура, °С;  $\tilde{x}_2$  – время, мин;  $\tilde{x}_3$  – Ж:Т;  $\tilde{x}_4 - \gamma_{\text{изв}} = \text{CaO}_{\text{акт}}/\text{R}_2\text{O}$ .

Уравнения пересчета реальных значений параметров в натуральные

$$x_1 = \frac{\tilde{x}_1 - 70}{30}; x_2 = \frac{\tilde{x}_2 - 107}{75}; x_3 = \frac{\tilde{x}_3 - 7,5}{1,5}; x_4 = \frac{\tilde{x}_4 - 4,5}{1,5}, \quad (2)$$

где  $\tilde{x}_1$  – температура, °С;  $\tilde{x}_2$  – время, мин;  $\tilde{x}_3$  – Ж:Т;  $\tilde{x}_4 - \gamma_{\text{изв}} = \text{CaO}_{\text{акт}}/\text{R}_2\text{O}$ .

Полином второго порядка, наиболее полно удовлетворяющий параметрам поиска математической модели:

$$\hat{Y} = 34,79 + 2,53x_1 + 16,81x_2 + 6,23x_3 + 1,80x_4 + 2,03x_1x_2 - 0,28x_1x_3 - 5,93x_1x_4 - 2,03x_2x_3 - 0,38x_2x_4 - 1,70x_3x_4 - 2,67x_1x_2x_3 - 5,93x_1x_2x_4 - 2,03x_1x_3x_4 - 0,38x_2x_3x_4 + 1,67x_1x_2x_3x_4 + 1,61x_1^2 - 8,87x_2^2 - 2,38x_3^2 - 2,46x_4^2 \quad (3)$$

где  $\hat{Y}$  – R<sub>2</sub>O, г/л;  $\tilde{x}_1$  – температура, °С;  $\tilde{x}_2$  – время, мин;  $\tilde{x}_3$  – Ж:Т;  $\tilde{x}_4 - \gamma_{\text{изв}} = \text{CaO}_{\text{акт}}/\text{R}_2\text{O}$ .

Уравнения пересчета реальных значений параметров соответствуют уравнениям 2.

Полученные математические модели получили полную оценку своей адекватности. Коэффициенты корреляции и детерминации для уравнения 1 равны  $r = 0,901$ ,  $r_2 = 0,813$ . Для уравнения 3 данные коэффициенты имеют более высокое значение в результате учета описывающим полиномом квадратичных взаимодействий между факторами:  $r = 0,92$ ,  $r_2 = 0,846$ .

Анализ полученных математических моделей показал, что наиболее сильными факторами, оказывающими влияние на доизвлечение щелочи, являются (в порядке убывания): концентрация известкового молока, продолжительность процесса, отношение Ж:Т и температура ведения процесса.

В результате оптимизации процесса известкового выщелачивания нефелиновых шламов установлены следующие основные параметры: Ж:Т = 3,5:1, соотношение  $\gamma_{\text{изв}} = \text{CaO}_{\text{акт}}/\text{R}_2\text{O} = 2$ , температура ведения процесса 70 °С, экспозиция – 2 часа.

Ожидаемое извлечение щелочи при данных параметрах составит 60% от ее содержания в шламе.

Для подтверждения лабораторных данных проведены опытно-промышленные испытания по введению известкового молока в мельницу домола белитового шлама участка выщелачивания глиноземного цеха Пикалевского глиноземного комбината.

В ходе испытаний известковое молоко из мешалки насосом подавалось в буферную мешалку транспортной воды и далее в мельницу домола вместе со шламом, выгружаемом из конусов вертикального аппарата (рис. 4).

Поскольку в начале испытаний при подаче требуемого количества известкового молока на мельницу домола шлама резко возросло содержание  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{об}}$  в последней промводе (с 2,5 до 6,7 г/л), то дозировку известкового молока выдерживали на уровне  $1,6 \text{ м}^3/\text{час}$  ( $0,21 \text{ моль/моль R}_2\text{O}$ ). Поток оборотного раствора на выщелачивание спека в среднем составил  $445 \text{ м}^3/\text{час}$ . По балансу поток белитового шлама –  $166 \text{ т/час}$ . Дополнительное извлечение  $\text{R}_2\text{O}$  составило  $53 \text{ кг/час}$ . Удельный расход  $\text{CaO}_{\text{акт}}$  –  $1,9 \text{ кг/т}$  шлама.

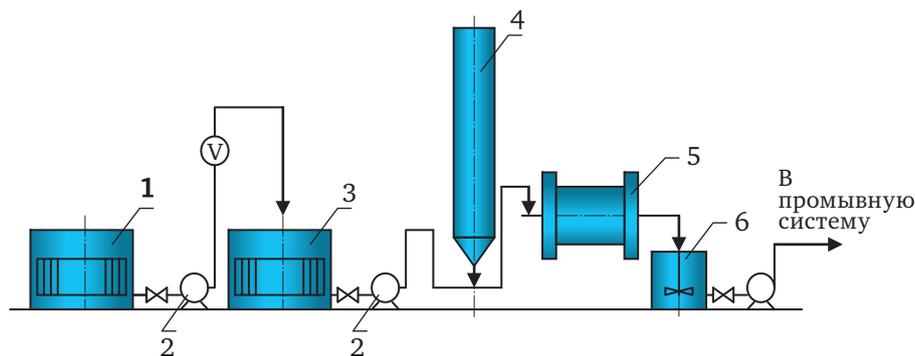


Рис. 4. Схема дозирования известкового молока в домольную мельницу № 4  
1 – мешалка известкового молока; 2 – центробежные насосы; 3 – мешалка-буфер;  
4 – вертикальный аппарат; 5 – мельница домола № 4; 6 – мешалка слива;  
V – расход известкового молока до  $15 \text{ м}^3/\text{час}$

Во второй период испытаний в домольную мельницу подали расчетное количество известкового молока. Расход молока в среднем составил  $7,2 \text{ м}^3/\text{час}$  ( $1,1 \text{ моль/моль R}_2\text{O}$ ). Дополнительное извлечение  $\text{R}_2\text{O}$  на втором этапе составило  $166 \text{ кг/час}$ .

Промышленные испытания показали принципиальную возможность снижения содержания щелочей в отвальном шламе за счет ввода извести примерно на 17–18% даже в условиях минимального времени гидрохимической обработки шлама (3 минуты вместо требуемых 2 часов), рис. 5.

Во время промышленных испытаний отобраны пробы шлама, которые в лабораторных условиях были дополнительно обработаны известью (при отношении  $\text{CaO}/\text{R}_2\text{O} = 2$ ) в течение 2 часов. Доизвлечение щелочи составило  $\approx 40\%$ , общее извлечение щелочи равнялось 60%.

Комплекс разработанных инновационных решений обеспечивает увеличение выпуска глинозема на 3,6%; одновременно выпуск содопродуктов возрастает на 6–7%, содержание щелочи в нефелиновом шламе снижается с 1,5 до 0,6%. Снижение щелочи в шламе выводит производство цемента, полученного по технологии комплексной переработки нефелинового концентрата, на уровень мировых стандартов в рамках сухого способа.

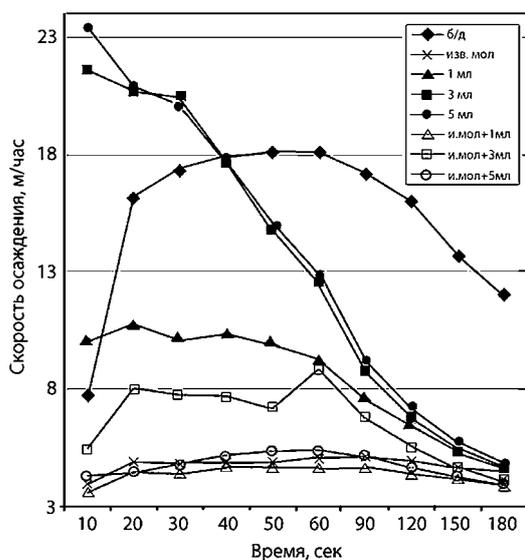


Рис. 5. Осаждение пульпы загрузки хвостовых сгустителей

## ЛИТЕРАТУРА

1. Сизяков В. М. Проблемы развития производства глинозема в России. Сб. докладов I Международного Конгресса «Цветные металлы Сибири – 2009». г. Красноярск, 8–10 сентября 2009 г. С. 120–134.
2. Сизяков В. М. Модернизация технологии комплексной переработки кольских нефелиновых концентратов на Пикалевском глиноземном комбинате. Сб. докладов II Международного Конгресса «Цветные металлы-2010». г. Красноярск, 2–4 сентября 2010. С. 267–269.
3. Арлюк Б. И. Выщелачивание алюминатных спеков. М.: Metallurgia, 1979. 79 с.
4. Сизяков В. М. О роли соды в процессе выщелачивания нефелиновых спеков, Цветные металлы, 1974, 6, с. 36.
5. Сизяков В. М. «Travaux»/В. М. Сизяков, Н. С. Шмаргуненко//Загреб, 1974. Р.89–100.
6. Сизяков В. М. Активация шламовых шихт/В. М. Сизяков, В. Н. Бричкин, А. В. Старшинов, Н. Г. Соколова//Цветные металлы № 7, 2004. С. 53–57.
7. Сизякова Е. В. Повышение качества алюминатного спека на основе схемы раздельно-совместного измельчения компонентов нефелино-известняковой шихты/Е. В. Сизякова, Л. Ф. Биленко//Обогащение руд. 2007. № 2. С. 14–18.
8. Сажин В. С. Условия образования и свойства разновидности натриево-кальциевого гидросиликата/В. С. Сажин, М. К. Кошкина, Н. Е. Панкеева, Р. И. Калинина//Укр. хим. журн., 1972, 38, вып. 11. С. 1127–1128.

## ФАКТОРЫ ИЗМЕНЕНИЯ ЗАТРАВОЧНОЙ АКТИВНОСТИ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ ПРИ ДЕКОМПОЗИЦИИ АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ

*В.Н. Бричкин, В.В. Васильев, А.А. Беседин, Е.Е. Гордюшенков*

Санкт-Петербургский государственный горный университет (СПГГУ),  
г. Санкт-Петербург, Россия

Активность затравки гидроксида алюминия в отношении процесса декомпозиции алюминатных растворов является одним из определяющих факторов стабилизации качества продукционного гидроксида и возможности ведения процесса в интенсивном режиме, т. е. при минимальном количестве затравки. В соответствии с этим достижение предельной величины потока кристаллизации определяется выражением

$$dm/d\tau = -js, \quad (1)$$

где  $m$  – масса кристаллизующегося вещества;  $\tau$  – продолжительность процесса;  $s$  – поверхность раздела фаз;  $j$  – поток кристаллизации, т. е. количество вещества, переходящее из раствора в твердую фазу за единицу времени.

Ограничение количества затравки, используемой в процессе массовой кристаллизации, а, следовательно, и величины её поверхности при известном распределении частиц по крупности, вызвано механизмом реального кристаллообразования и обеспечением устойчивости форм роста. Это ограничение применительно к процессу декомпозиции алюминатных растворов, обычно формулируется в виде критерия, устанавливающего предельное пересыщение раствора на единицу затравочной поверхности гидроксида алюминия

$$(C - C_0)/S \leq \text{Max}, \quad (2)$$

где  $C$ ,  $C_0$  – соответственно концентрация  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в растворе перед декомпозицией и её равновесное значение;  $S$  – поверхность затравки.

Справедливость этого критерия не только подтверждена практикой, но и имеет фундаментальное научное обоснование с позиций реализации термодинамически предпочтительного неравновесного процесса, отвечающего минимуму производства теплоты диссипации (рассеяния) в единицу времени на единице поверхности кристаллизации [1]. Таким образом, существует предельная скорость или поток кристаллизации для известного состава пересыщенного раствора, которым соответствует минимальная поверхность затравки. В то же время количество затравочного гидроксида алюминия, вводимого на декомпозицию существенно отличается на предприятиях, использующих данную технологию, что связано с особенностями изменения свойств затравочной поверхности под воздействием внешних факторов.

Из опыта ростовой кристаллографии хорошо известно, что одним из наиболее значимых факторов морфологической изменчивости кристаллического продукта является адсорбция примесей. При этом концентрация примеси имеет подчиненное значение по сравнению с энергией адсорбции, что вытекает из уравнения Шишковского [2] для понижения свободной межфазной энергии, обусловленной адсорбцией:

$$\Delta\gamma = \gamma_o - \gamma_c = C_\infty RT \ln(1 + CVe^{E_{\text{адс}}/RT}), \quad (3)$$

где  $\gamma_o$ ,  $\gamma_c$  – межфазные энергии на границе с чистым растворителем и раствором, содержащим активное вещество с концентрацией  $C$ ;  $C_\infty$  – концентрация насыщения примеси в граничном слое;  $V$  – молярный объем адсорбированных молекул в граничном слое;  $E_{\text{адс}}$  – теплота адсорбции;  $T$  – абсолютная температура.

Так как адсорбция на гранях с меньшей ретикулярной плотностью энергетически предпочтительнее, то наименьшей скоростью перемещения будут обладать те грани, которые больше покрыты адатомами. Такие грани ведут себя как более стабильные и определяют форму равновесного многогранника. Для оценки адсорбируе-

мости примесей можно руководствоваться правилом Панетта-Фаянса, согласно которому на кристалле наиболее прочно адсорбируются те ионы, которые дают с ионами кристалла наименее растворимое соединение. В щелочных алюминатных растворах к таким примесям необходимо отнести растворенный кремнезем, оксалатные и карбонатные ионы, катионы железа, щелочноземельных металлов и ряд других компонентов. Их адсорбция предпочтительнее на гранях гиббсита {100} и {110} с более высокой межфазной энергией, чем у грани {001}. В результате этого кристаллы гиббсита приобретают удлиненный габитус, вплоть до игольчатого в направлении наиболее быстро растущей грани {001}. Одно из ранних описаний изменения габитусной схемы гиббсита приводится С. И. Кузнецовым, установившим игольчатое прорастание кристаллов при понижении температуры декомпозиции [3].

Относительный вклад адсорбции примеси на гранях с различной межфазной энергией в изменение скорости их роста и, в конечном итоге, габитуса кристалла вытекает, в виде следствия, из уравнения Я. Де Бура [4]:

$$\ln \frac{S_1}{S_2} = \frac{E_1 - E_2}{kT}, \quad (4)$$

где  $S_1, S_2$  – площади, занимаемые примесью на разных гранях;  $E_1, E_2$  – соответственно, энергии адсорбции примеси;  $k$  – постоянная Больцмана.

Из этой зависимости следует, что влияние температуры на соотношение площадей, занимаемых адсорбированными частицами, наиболее заметно при низкой температуре и при большой разности  $E_1$  и  $E_2$ , т. е. при резкой специфичности адсорбции примеси на гранях с различными кристаллографическими индексами.

Количественная оценка влияния адсорбции на скорость выделения из раствора гидроксида алюминия может быть выполнена на основе анализа массопереноса в процессе декомпозиции. При этом количество алюмината натрия, вступающее во взаимодействие на единице поверхности затравки в единицу времени можно определить, исходя из кинетики обратимого химического взаимодействия [5]



для которого поток химической реакции составит:

$$j_2 = \bar{k}(C_A)^2 - \bar{k}'(C_N)^2 = \bar{k}(C_A^2 - \frac{1}{K_p} C_N^2), \quad (6)$$

где  $C_A$  и  $C_N$  – концентрации  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  и  $\text{OH}^-$  на границе диффузионного слоя, и в отсутствии диффузионного сопротивления, примерно равные концентрациям этих ионов в объеме раствора;  $\bar{k}, \bar{k}'$  – константы скорости прямого и обратного процесса,  $K_p$  – константа равновесия.

При участии адсорбированных ионов  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  и  $\text{OH}^-$ , и лимитирующей роли химического взаимодействия, скорость этого процесса можно записать в виде [6]:

$$j = \bar{k}\theta_A^2 - \bar{k}'\theta_N^2, \quad (7)$$

где  $\theta_A$  и  $\theta_N$  – доля поверхности, занятая соответственно ионами  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  и  $\text{OH}^-$ .

Поскольку скорость адсорбции значительно больше, чем скорость химического взаимодействия, то  $q_A$  и  $q_N$  – равновесные значения. Определить эти величины можно, исходя из кинетических уравнений адсорбции:

$$d\theta_A/dt = K_A C_A (1 - \theta_A - \theta_N - \theta_{\text{пр}}) - K'_A \theta_A, \quad (8)$$

$$d\theta_N/dt = K_N C_N (1 - \theta_A - \theta_N - \theta_{\text{пр}}) - K'_N \theta_N, \quad (9)$$

$$d\theta_{\text{пр}}/dt = K_{\text{пр}} C_{\text{пр}} (1 - \theta_A - \theta_N - \theta_{\text{пр}}) - K'_{\text{пр}} \theta_{\text{пр}}, \quad (10)$$

где  $K_A, K_N, K_{\text{пр}}$  – константы скорости адсорбции ионов  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{OH}^-$  и примеси;  $K'_A, K'_N, K'_{\text{пр}}$  – константы скорости десорбции компонентов;  $C_{\text{пр}}, \theta_{\text{пр}}$  – соответственно концентрация и доля поверхности, занятая примесью.

При равновесии  $d\theta_i/dt = 0$ , следовательно:

$$K_A C_A (1 - \theta_A - \theta_N - \theta_{\text{пр}}) = K'_A \theta_A, \quad (11)$$

$$K_N C_N (1 - \theta_A - \theta_N - \theta_{\text{пр}}) = K'_N \theta_N, \quad (12)$$

$$K_{\text{пр}} C_{\text{пр}} (1 - \theta_A - \theta_N - \theta_{\text{пр}}) = K'_{\text{пр}} \theta_{\text{пр}} \quad (13)$$

Решение уравнений (10) и (11) относительно  $\theta_A$  и  $\theta_N$ , при условии введения новых обозначений  $K_A/K'_A = b_A$ ,  $K_N/K'_N = b_N$  и  $K_{пр}/K'_{пр} = b_{пр}$ , которым соответствуют константы адсорбционного равновесия индивидуальных компонентов, получаем:

$$\theta_A = \frac{b_A C_A}{1 + b_A C_A + b_N C_N + b_{пр} C_{пр}}; \quad (14)$$

$$\theta_N = \frac{b_N C_N}{1 + b_A C_A + b_N C_N + b_{пр} C_{пр}}; \quad (15)$$

$$\theta_{пр} = \frac{b_{пр} C_{пр}}{1 + b_A C_A + b_N C_N + b_{пр} C_{пр}}. \quad (16)$$

С учетом полученных значений скорость химической стадии составит:

$$j = \bar{k} \left( \frac{b_A C_A}{1 + b_A C_A + b_N C_N + b_{пр} C_{пр}} \right)^2 - \bar{k} \left( \frac{b_N C_N}{1 + b_A C_A + b_N C_N + b_{пр} C_{пр}} \right)^2. \quad (17)$$

Из этих уравнений следует, что присутствие сильно адсорбируемой примеси может заметно влиять на активную поверхность затравки, вплоть до её полной пассивации при очень больших значениях  $b_{пр} C_{пр}$ , которым соответствует максимальное заполнение поверхности адсорбированными молекулами примеси ( $\theta_{пр} = 1$ ). Результатом этого является увеличение потока кристаллизации и превышение критерия морфологической устойчивости затравочной поверхности, что вызывает нарушение установленного технологического режима.

Выполненный нами комплекс экспериментальных исследований включал проведение декомпозиции алюминатных растворов в лабораторном масштабе, максимально моделирующим заводские условия по составу раствора, затравочному материалу, температуре раствора, гидродинамическому режиму процесса и другим параметрам. Контроль процесса и оценка его показателей производились с использованием отраслевых методик, а также высокотехнологичного аналитического оборудования Центра коллективного пользования СПГГИ (ГУ). В ходе декомпозиции исследовалось воздействие на показатели процесса сильно адсорбируемой примеси, введения дозируемого количества оксида кальция и затравки гидроксида алюминия, которая подвергалась высокоградиентной термической обработке при температуре 350–530°C.

На рис. 1 приведены кинетические кривые декомпозиции алюминатных растворов при введении сильно адсорбируемой примеси, в качестве которой использованы пробы фуллерена  $C_{60}$  [7]. Фуллерен вводился в виде насыщенного раствора в толуоле и водного коллоида. При этом его дозировка составляла не более 2,8 мг на 800 мл алюминатного раствора, что соответствует его растворимости в 1 мл толуола. Как показала экспериментальная проверка, собственной затравочной активностью препараты фуллерена, при введении в указанном количестве, не обладают. В то же время их высокая адсорбционная активность, отражающая наличие деформированных связей, обеспечивает заметное понижение активной затравочной поверхности гидроксида алюминия, что вызывает нарушение механизма линейного роста. Результатом этого является образование тонкодисперсного гидроксида алюминия, увеличение поверхности твёрдой фазы и как следствие, наблюдаемое увеличение суммарной скорости процесса.

Другим примером участия сильно адсорбируемой примеси в процессе декомпозиции является образование малорастворимых гидроалюминатов кальция. Известь дозировалась в расчёте на получение глинозёма с заданным содержанием СаО от 0,1 до 0,5 %. Полученные результаты приведены на рис. 2. Необходимо обратить внимание на аномальное поведение затравки в начальный период декомпозиции при дозировке извести 0,3 и 0,5 %. Данный эффект вполне объясним термодинамической неустойчивостью оксида кальция в алюминатных растворах. Это приводит к образованию метастабильных гидроалюминатов кальция переменного состава и единственного устойчивого в этих условиях соединения  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ . Адсорбируясь на активных центрах, алюминаты кальция препятствуют нормальному росту затравки, а система в целом требует больших затрат энергии в соответствии с термодинамикой гетерогенного зародышеобразования. Таким образом, на определённый вре-

менной период обеспечивается кинетическое преимущество процесса растворения, что является отражением второго постулата химической кинетики о независимости скоростей элементарных стадий. Другой особенностью декомпозиции растворов при участии соединений кальция является специфичность адсорбции малорастворимых алюминатов на частицах затравки различной крупности, в результате чего реализуется механизм перекристаллизации с укрупнением, рис. 3 [8].

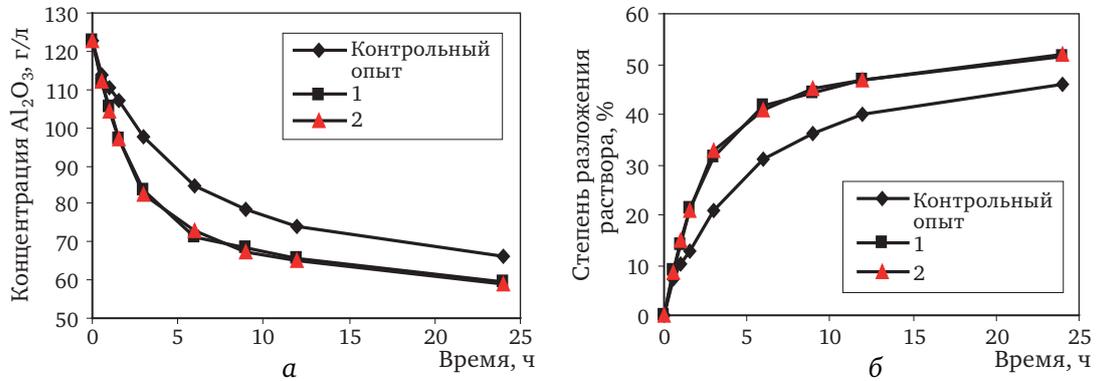


Рис. 1. Кинетика декомпозиции алюминатных растворов с добавкой фуллерена по концентрации  $Al_2O_3$  (а) и степени разложения (б)

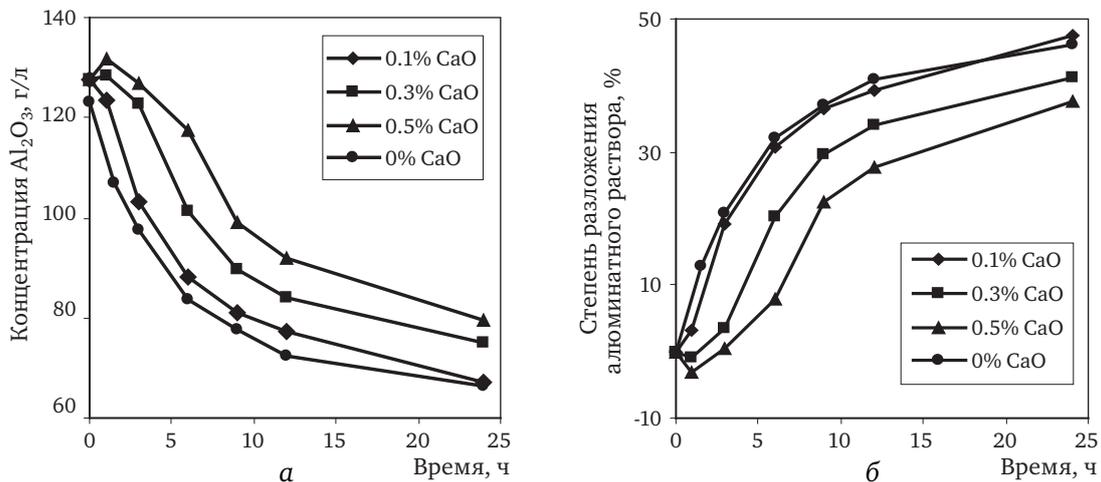


Рис. 2. Кинетика декомпозиции алюминатных растворов с добавкой извести по концентрации  $Al_2O_3$  (а) и степени разложения (б)

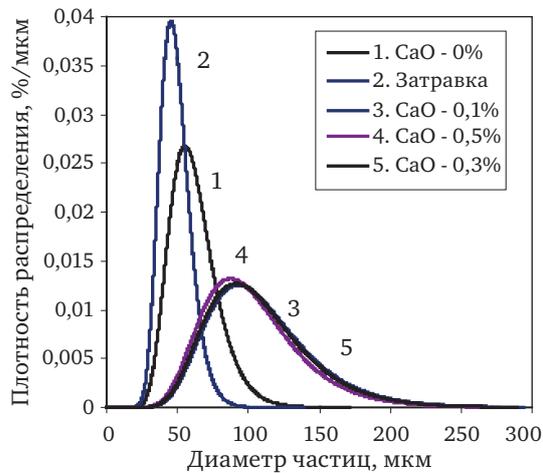


Рис. 3. Плотность распределения по крупности осадков гидроксида алюминия полученных декомпозицией алюминатных растворов

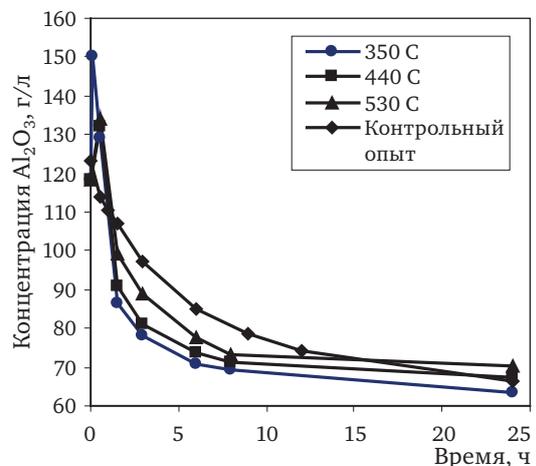


Рис. 4. Кинетика декомпозиции алюминатных растворов по концентрации  $Al_2O_3$  с использованием затравки гиббсита после термической обработки

Кинетический аналог приведённых примеров может быть получен при использовании затравки иной кристаллической природы, что соответствует почти полной пассивации поверхности в соответствии с теорией М. Фольмера для гетерогенного зародышеобразования [9]. На рис. 4 приведены результаты разложения алюминатных растворов с использованием затравки гидроксида алюминия, полученной методом высокоскоростного нагрева. Такая обработка позволяет сохранить исходную крупность частиц, но вызывает заметные фазовые изменения. Результатом этих изменений является несоответствие параметров кристаллической решётки осаждаемого гиббсита и используемой затравки, а высокоразвитая поверхность затравки приводит к её быстрому растворению и перекристаллизации с измельчением. Таким образом, в этом примере реализованы элементы кинетики декомпозиции алюминатных растворов в присутствии сильно адсорбируемой примеси характерные для ранее выполненных экспериментов.

По результатам проведённого исследования можно сделать вывод о том, что адсорбция примесей в процессе декомпозиции алюминатных растворов на затравке гиббсита является одним из ведущих факторов, влияющих как на возможность интенсификации процесса, так и стабилизации его показателей по качеству получаемого продукта. Следовательно, повышение затравочной активности гидроксида алюминия должно быть связано с техническими решениями, обеспечивающими снижение негативного воздействия сильно адсорбирующихся примесей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Трейвус Е. Б. Кинетика роста и растворения кристаллов. Л.: Изд-во Ленинградского университета, 1979. 248 с.
2. Мейер К. Физико-химическая кристаллография. М.: Metallurgy, 1972. 479 с.
3. Кузнецов С. И. Характер роста кристаллов гидраргиллита в процессе декомпозиции алюминатных растворов // Цветные металлы, 1956. № 11. С. 59–63.
4. Краснова Н. И. Генезис минеральных индивидов и агрегатов / Н. И. Краснова, Т. Г. Петров. СПб.: Невский курьер, 1997. 228 с.
5. Доливо-Добровольская Г. И. Симметричные реакции и их роль в металлургии цветных металлов и производстве глинозёма / Г. И. Доливо-Добровольская, В. Н. Бричкин, Салтыкова С. Н. // Цветные металлы Сибири 2009. Красноярск: ОАО «Версо», 2009. С. 166–169.
6. Зеликман А. Н. Теория гидрOMETаллургических процессов / А. Н. Зеликман, Г. М. Вольдман, Л. В. Беляевская. М.: Metallurgy, 1975. 504 с.
7. Елецкий А. В. Фуллерены и структуры углерода / А. В. Елецкий, Б. М. Смирнов // Успехи физических наук, 1995. Т. 165, № 9. С. 977–1009.
8. Шефталь Н. Н. Закономерности реального кристаллообразования и некоторые принципы выращивания монокристаллов. Рост кристаллов. Т. 10. М.: Наука, 1974. С. 195–220.
9. Хамский Е. В. Кристаллизация из растворов. Л.: Наука, 1967. 150 с.

## **РАСТВОРИМОСТЬ $Al_2O_3$ В СИСТЕМЕ $Na_2O-K_2O-Al_2O_3-H_2O$ И ЕЁ ВЛИЯНИЕ НА ПОКАЗАТЕЛИ ДЕКОМПОЗИЦИИ АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ**

*В.Н. Бричкин, В.В. Васильев, Е.Е. Гордюшенков, А.А. Беседин*

Санкт-Петербургский государственный горный университет (СПГУ),

г. Санкт-Петербург, Россия

Термодинамика производства глинозёма по способу Байера прошла длительный исторический путь развития от эмпирических представлений о состоянии щелочных алюминийсодержащих растворов до современной термодинамики многокомпонентных систем, позволяющей вести множественную оптимизацию технологических процессов. При этом были выработаны два независимых подхода представления физико-химического равновесия в системе  $Na_2O-Al_2O_3-H_2O$ , которая является базовой не только для способа Байера, но и значительного количества других щелочных способов производства глинозёма. Традиции российской и западной школы производственной термодинамики, несмотря на современное взаимопроникновение бизнеса, сохраняются до настоящего времени, что не мешает их развитию на пользу глинозёмной промышленности.

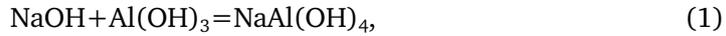
В России фундаментальные вопросы термодинамики алюминатных растворов нашли наиболее полное обобщение в работе представителей уральской школы металлургов проф. С.И. Кузнецова и проф. В.А. Деревянкина. Их монография «Физическая химия процесса производства глинозёма по способу Байера» на многие десятилетия определила научные подходы развития глинозёмного производства и обеспечила подготовку высококвалифицированных отечественных специалистов. В этой работе нашли отражение и получили дальнейшее развитие представления о состоянии многокомпонентных систем глинозёмного производства, промышленной термодинамике и кинетике в идеальном и реальном производственном цикле способа Байера. В дальнейшем изложение этих вопросов практически без изменений или с незначительными дополнениями перекечовало на страницы последующих научных изданий и учебников [1–4]. Значительно позже уже устоявшиеся термодинамические представления были дополнены равновесиями с участием природных минералов алюминия и материалами по структуре алюминатных растворов [4–6].

Заметным шагом в развитии термодинамики алюминатных растворов стало математическое и физико-химическое моделирование равновесий, обеспечивающее непрерывность описания функции стояния системы в многофакторном пространстве. Одна из первых работ в этой области представляет математическое описание известных экспериментальных данных о равновесии в системе  $Na_2O-Al_2O_3-CO_2-H_2O$ , что обеспечило решение большого класса технологических задач с приемлемой точностью [7]. В середине 90-х годов двадцатого века была разработана термодинамическая модель равновесия алюминатных растворов байеровского производства, позволяющая учитывать вклад значительного количества технически значимых факторов в растворимость гиббсита [8]. Эти модели сделали возможным аналитическое решение задачи о теоретической степени разложения алюминатных растворов и введение в практику декомпозиции относительной степени разложения растворов, что позволяет полнее понять достигнутый уровень осаждения алюминия.

При переработке алюминийсодержащего сырья щелочными способами, в производственных растворах кроме натрия обычно присутствует и калий, поступающий в технологический процесс с исходным сырьем. В целом ряде отечественных и зарубежных исследований отмечается заметное влияние этого компонента на фракционный состав осаждаемого гидроксида алюминия и морфологию образующихся кристаллов гиббсита. В то же время отсутствие данных о растворимости алюминия в системе  $Na_2O-K_2O-Al_2O_3-H_2O$  не позволяет провести полноценный анализ процесса кристаллизации, как по условиям пересыщения системы, так и степени разложения

исходного раствора. В связи с этим представляет заметный интерес определение растворимости  $Al_2O_3$  в смешанных растворах по составу щелочных металлов, особенно в области концентраций, применяемых для осаждения гидроксида алюминия.

При использовании одной ионной формы для описания растворимости в системе  $Na_2O-K_2O-Al_2O_3-H_2O$  можно записать следующие равновесия в области существования твердой фазы, содержащей  $Al(OH)_3$  в форме гиббсита:



Отсюда, при условии  $(Na, K) \equiv R$ , получаем выражение концентрационной константы равновесия (1) и (2) в виде:

$$K_C = \frac{[Al(OH)_4^-]}{[OH^-]}.$$

При переходе к традиционному представлению концентраций  $ROH$  и  $Al(OH)_4^-$  в пересчете на оксиды  $R_2O$  и  $Al_2O_3$ , получаем

$$K_C = \frac{[Al_2O_3]}{[R_2O]}, \quad (3)$$

т. к. соблюдается следующее равенство молярных концентраций  $[Al(OH)_4^-] = 2[Al_2O_3]$  и  $[ROH] = 2[R_2O]$ .

Если известна начальная концентрация  $R_2O$ , то с учетом стехиометрии (1) и (2) выражение концентрационной константы (3) запишется в виде

$$K_C = \frac{[Al_2O_3]}{C_{R_2O} - [Al_2O_3]}, \quad (4)$$

где  $C_{R_2O}$  – начальная концентрация каустической щелочи в пересчете на оксид.

Отсюда вытекает следующая зависимость равновесной концентрации  $Al_2O_3$  от общей концентрации каустической щелочи в растворе

$$[Al_2O_3] = \frac{K_C C_{R_2O}}{1 + K_C}. \quad (5)$$

Это означает, что с учетом относительного постоянства  $K_C$  при постоянной температуре должна наблюдаться линейная зависимость  $[Al_2O_3]$  от  $C_{R_2O}$  с угловым коэффициентом  $\frac{K_C}{1 + K_C}$ . В действительности на изотермах растворимости наблюдаются заметные отклонения экспериментально полученных результатов от линейной зависимости, что говорит об иной стехиометрии равновесия и, следовательно, более сложном ионном составе. В связи с этим может идти речь об описании наблюдаемого равновесия эквивалентным процессом со стехиометрией уравнений (1) и (2), которым соответствуют константы равновесия, аналогичные уравнению 4.

Выразим составы смешанных натриево-калиевых алюминатных растворов через мольные доли  $Na_2O$  и  $K_2O$ . В этом случае справедливы следующие соотношения:

$$n_N = \frac{v_N}{v_N + v_K}, \quad n_K = \frac{v_K}{v_N + v_K}, \quad n_N + n_K = 1,$$

где  $v_N, v_K$  – соответственно число молей  $Na_2O$  и  $K_2O$  в растворе;  $n_N, n_K$  – соответственно мольные доли  $Na_2O$  и  $K_2O$ .

Тогда при молекулярности реакций (1) и (2), совпадающих с мольной долей соответствующего компонента и условия, что  $C_N = C_K = C_R$  и  $n_N + n_K = 1$ , можно записать

$$K_C''' = (K_C')^{n_N} (K_C'')^{n_K} = \frac{[Al_2O_3]'''}{C_{R_2} - [Al_2O_3]'''}, \quad (6)$$

где  $K_C', K_C'', K_C'''$  – концентрационные константы равновесия натриевой, калиевой и смешанной системы, соответственно.

Это позволяет определить равновесную концентрацию  $Al_2O_3'''$  в системе  $Na_2O-K_2O-Al_2O_3-H_2O$  по данным о равновесии в частных разрезах  $Na_2O-Al_2O_3-H_2O$  и  $K_2O-Al_2O_3-H_2O$ :

$$[Al_2O_3]''' = \frac{(K_C')^{n_N} (K_C'')^{n_K}}{1 + (K_C')^{n_N} (K_C'')^{n_K}} C_R. \quad (7)$$

Таким образом, алгоритм расчета равновесной концентрации  $Al_2O_3$  в натриево-калиевой системе по данным о растворимости в индивидуальных системах включает:

- расчет концентрационных констант  $K_C'$ ,  $K_C''$  по данным об установлении равновесия в системе  $Na_2O-Al_2O_3-H_2O$  и  $K_2O-Al_2O_3-H_2O$  при выбранной температуре и молярной концентрации с учетом  $[Na_2O] = [K_2O] = [R_2O]$ ;
- расчет равновесной концентрации  $Al_2O_3'''$  в системе  $Na_2O-K_2O-Al_2O_3-H_2O$  по уравнению (7) при различных мольных долях  $Na_2O$  и  $K_2O$ .

Расчет выполняли для температуры  $60^\circ C$  при концентрации  $Na_2O$  80, 100 и 120 г/л. Для расчета  $K_C'$  и  $K_C''$  использованы экспериментальные сведения по данным работы [1] с учётом плотности калиевых алюминатных растворов по материалам математического моделирования в работе [9]. Определение искомых равновесных концентраций  $Al_2O_3$  в индивидуальных системах проводилось путём математического описания зависимостей  $[Al_2O_3] = f(C_{Na_2O_i})$  и  $[Al_2O_3] = f(C_{K_2O_i})$  с использованием известных экспериментальных данных, рис. 1. Затем выполнялся расчет искомых растворимостей  $Al_2O_3$  при равных молярных концентрациях  $Na_2O$  и  $K_2O$ , составляющих 80/62, 100/62, 120/62 моль/л, рис. 2. Результаты расчёта растворимости  $Al_2O_3$  в системе  $Na_2O-K_2O-Al_2O_3-H_2O$  представлены на рис. 3.

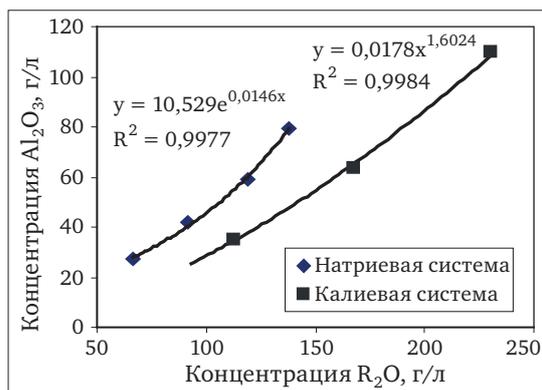


Рис. 1. Математическая аппроксимация растворимости  $Al_2O_3$  в системе  $Na_2O-Al_2O_3-H_2O$  и  $K_2O-Al_2O_3-H_2O$  при температуре  $60^\circ C$

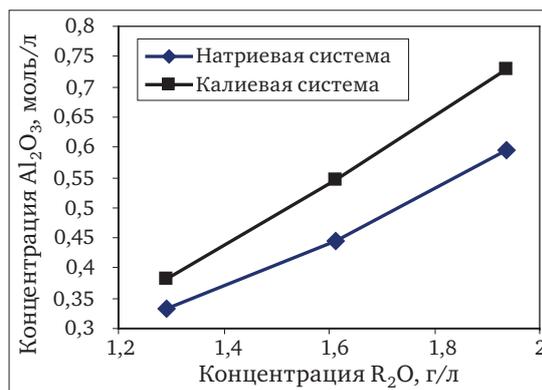


Рис. 2. Линии равновесных составов растворов в технологически значимом концентрационном диапазоне по материалам рис. 1

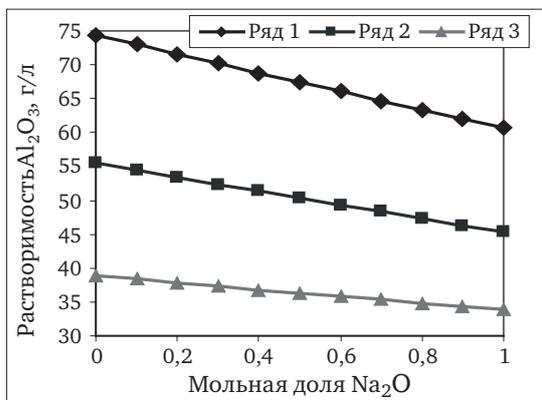


Рис. 3. Растворимость  $Al_2O_3$  в системе  $Na_2O-K_2O-Al_2O_3-H_2O$  при температуре  $60^\circ C$  в зависимости от мольной доли  $Na_2O$ : ряд 1 – концентрация  $Na_2O$  – 120 г/л; ряд 2 – тоже 100 г/л; ряд 3 – тоже 80 г/л

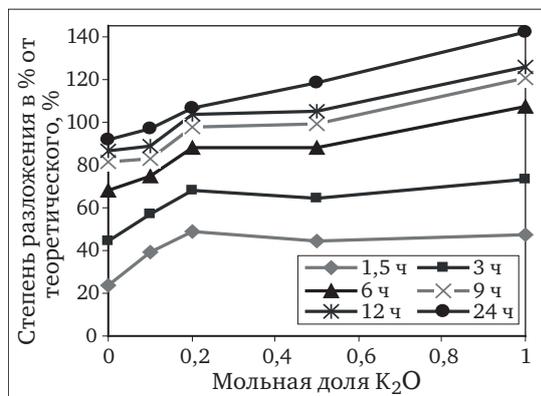


Рис. 4. Степень разложения алюминатных растворов в % от теоретически возможной величины в зависимости от мольной доли  $K_2O$  и продолжительности процесса при температуре  $60^\circ C$

На рисунке 4 приведены результаты обработки ранее полученных экспериментальных данных по декомпозиции алюминатных растворов. Подробное описание условий проведения лабораторных опытов и их результатов приведено в работе [10]. Рисунок 4 позволяет проиллюстрировать две наблюдаемые при этом тенденции. Первая заключается в нарушении линейной зависимости степени разложения от соотношения калиевой и натриевой щёлочи, наиболее ярко проявляющейся в области составов, отвечающих мольной доли  $K_2O$  равной 0,2. В настоящее время мы связываем возникновение этого эффекта с изменением ионного состава раствора и его влиянием на метастабильную устойчивость неравновесных растворов. Вторая наблюдаемая тенденция устанавливает переход растворов через линию равновесных составов, что, скорее всего, имеет кинетическую природу при условии справедливости данных о равновесии в системе  $K_2O-Al_2O_3-H_2O$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник металлурга по цветным металлам. Производство глинозёма/Под редакцией Ю. В. Баймакова, Я. Е. Канторович. М.: Металлургия, 1970. 320 с.
2. Беляев А. И. Металлургия лёгких металлов. М.: Металлургия, 1970. 368 с.
1. Лайнер А. И. Производство глинозёма/А. И. Лайнер, Н. И. Ерёмин, Ю. А. Лайнер, И. З. Певзнер. М.: Металлургия, 1978. 344 с.
3. Абрамов В. Я. Физико-химические основы комплексной переработки алюминиевого сырья (щелочные методы)/В. Я. Абрамов, Г. Д. Стельмакова, И. В. Николаев. М.: Металлургия, 1985. 288 с.
4. Сизяков В. М. Повышение качества глинозема и попутной продукции при комплексной переработке нефелинов/В. М. Сизяков, В. И. Корнеев, В. В. Андреев. М.: Металлургия, 1986, 111с.
6. Тихонов Н. Н. О равновесном соотношении между каустической щёлочью и оксидом алюминия в алюминатно-щелочных растворах//Цветные металлы, 2000. № 1. С. 21–22.
7. Арлюк Б. И. Зависимость растворимости гидраргилита от концентрации содо-щелочного раствора и температуры/Б. И. Арлюк, Т. Б. Веприкова//Цветные металлы, 1981. № 6. С. 59–60.
8. Steven P. Rosenberg and Steven J. Healy. A Thermodynamic Model for Gibbsite Solubility in Bayer Liquors//Fourth International Alumina Quality Workshop. Darwin, 2–7 June 1996. P. 301–310.
9. Лейтейзен М. Г. Расчётная плотность натро-калиевых алюминатно-щелочных растворов при температуре 25<sup>0</sup> С/М. Г. Лейтейзен, Т. И. Виноградова//Производство глинозёма. Труды ВАМИ № 91. Л.: ВАМИ, 1975. С. 128–129.
10. Бричкин В. Н. Закономерности декомпозиции алюминатных растворов в системе  $Na_2O-K_2O-Al_2O_3-H_2O$ /В. Н. Бричкин, В. В. Радько, В. В. Васильев, Н. А. Новиков//Цветные металлы Сибири – 2009. Красноярск, ООО «Версо», 2009. С. 162–165.

## ФТОРИДНЫЙ СПОСОБ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ КАОЛИНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

*В.С. Римкевич, Ю.Н. Маловицкий, А.А. Пушкин, Т.Ю. Еранская*

Учреждение Российской академии наук Институт геологии и природопользования  
Дальневосточного отделения РАН, г. Благовещенск, Россия

Российская Федерация по производству первичного технического алюминия занимает второе место в мире (после КНР), и в то же время российская алюминиевая промышленность ежегодно импортирует 5–5,5 млн. т высококачественных бокситов и глинозема из стран ближнего (Казахстан, Украина) и дальнего зарубежья (Австралия, Гвинея, Бразилия), так как в России отсутствуют разведанные запасы высококачественных бокситовых руд. Аналогичные проблемы поиска альтернативных источников высококачественному бокситовому сырью находятся в центре внимания в странах с развитой алюминиевой промышленностью – КНР, США, Канаде, Германии и других. Одним из путей решения сложившейся ситуации является использование широко распространенных небокситовых алюминиевых руд: высокоглиноземистых пород, каолинсодержащих песков, анортозитов, щелочных алюмосиликатов и других, которые широко распространены в природе и составляют более 95% массы земной коры. Силикаты и алюмосиликаты земной коры являются практически неисчерпаемым источником для получения глинозема и алюминия [1].

Существующие способы производства глинозема (кислотный, щелочной, электротермический и другие) из небокситовых алюминиевых руд нерентабельны, они отличаются сложностью, многостадийностью процесса, большими энергетическими затратами и широко не применяются в алюминиевой промышленности Российской Федерации. Поэтому нами были изучены физико-химические процессы переработки алюминиевых небокситовых руд, и в данной работе рассматривается защищенный фторидный способ [2, 3] комплексного извлечения глинозема, фторида алюминия, аморфного кремнезема и других полезных компонентов.

Среди небокситовых алюминиевых руд большими перспективами обладают кианитовые концентраты, содержание глинозема в которых достигает 62,6 мас.%, и по данному параметру они сопоставимы с высококачественными бокситами. В обесвоженных каолиновых концентратах содержание глинозема достигает 42,60 мас.% (табл. 1), но их извлечение из каолинсодержащих песков значительно ниже по себестоимости по сравнению с получением кианитовых концентратов из высокоглиноземистых пород, обладающих массивной текстурой.

Объектами изучения являлись каолиновые концентраты марок КМ-1 и КН-73 (табл. 1), получаемые на Экспериментально-технологическом филиале (ЭТФ) Амурского научного центра (АмурНЦ) ДВО РАН при промышленном обогащении кварцполевошпатовых каолинсодержащих песков Чалганского месторождения (Амурская область). Обогащение песков основано на разделении минералов по крупности в водной среде, и в результате извлекаются тонкодисперсные каолиновые концентраты, кондиционные кварцевые пески и полевошпатовый концентрат. Проектная промышленная мощность первой очереди ЭТФ АмурНЦ составляет 50 тыс. т каолинов, 85 тыс. т кварцевых песков и 12,4 тыс. т полевошпатового концентрата в год.

Комплексная переработка каолиновых концентратов, состоящих в основном из минерала каолинита ( $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$ ), осуществлялась с применением дополнительного компонента – гидродифторида аммония ( $NH_4HF_2$ ), который в отличие от фтора, фтористого водорода и плавиковой кислоты при нормальных условиях не представляет существенной экологической опасности и становится сильным фторирующим реагентом при нагревании. Температура плавления гидродифторида аммония составляет 126,8 °С, температура разложения – 238 °С.

Исходные компоненты, взятые в заданных соотношениях, тщательно растирали и помещали в тефлоновые, стеклоуглеродные или платиновые контейнеры – чашки

Таблица 1

**Химический состав исходного сырья и каолиновых концентратов  
Чалганского месторождения (Амурская область)**

Оксиды, мас. %	Исходное сырьё	Каолиновые концентраты			
		КМ-1	*КМ-1	КН-73	*КН-73
SiO <sub>2</sub>	77,38	46,83	53,95	50,28	58,01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,75	37,00	42,60	33,88	39,09
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,46	0,96	1,11	0,71	0,82
TiO <sub>2</sub>	0,35	0,60	0,69	0,47	0,54
MgO	не обн.	не обн.	–	не обн.	–
CaO	не обн.	не обн.	–	не обн.	–
Na <sub>2</sub> O	0,13	0,11	0,13	0,14	0,16
K <sub>2</sub> O	1,65	1,33	1,52	1,20	1,38
п. п. п.	4,83	12,83	-	12,86	-
Сумма	99,55	99,66	100	99,54	100

Примечание: \*Пересчет на обезвоженное вещество. Составы образцов определены в Аналитическом центре минералого-геохимических исследований ИГиП ДВО РАН. КМ-1 – каолин мокрого обогащения первой группы качества, используемый для производства керамики. КН-73 – каолин-наполнитель (мокрого обогащения) с коэффициентом отражения белизны 73, используемый для производства бумаги.

или тигли. Величина навесок составляла от 5 до 40 г. Опыты проводили в универсальном никелевом (марка никеля НП-2) реакторе, в котором нагревали реакционные смеси при температурах 50–550 °С в течение 0,17–4,5 час, улавливали образующийся конденсат и разделяли летучие продукты.

Поглощение газообразного аммиака и паров воды происходило в сосуде с водой. При разделении летучих компонентов сбор гексафторосиликата аммония ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>) осуществлялся в первой зоне двухзонного конденсатора; во второй зоне конденсировался фторид аммония (NH<sub>4</sub>F). Собранный фторид аммония направляли в лабораторный выпариватель-кристаллизатор, где из водного раствора NH<sub>4</sub>F происходила кристаллизация гидродифторида аммония; синтез аморфного кремнезема осуществляли из водного раствора (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> в гидролизном аппарате. Эти устройства изготовлены из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т.

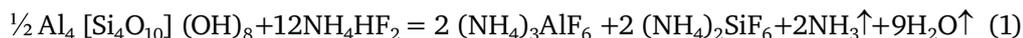
Исходные образцы, промежуточные фазы и конечные продукты исследовали методом рентгенофазового анализа (ДРОН-3, CuKα – излучение), эмиссионного спектрального (спектрограф СТЭ-1) и химическими методами анализов.

Кинетические параметры физико-химических процессов (константы скоростей и энергии активации) вычисляли на основе убыли массы навесок за определенные промежутки времени при заданных температурах и по данным химических анализов на элементы в продуктах реакций. Степень образования реакций, необходимую для дальнейших расчетов, определяли по формуле:  $\alpha = m_a / m_{расч.}$ , где  $m_a$  – масса образовавшегося продукта,  $m_{расч.}$  – теоретически возможное количество продукта. Для расчетов применяли две методики: по обобщенному топохимическому уравнению Ерофеева и способу Эмануэля-Кнорре.

Термодинамические расчеты равновесий химических реакций при различных температурах проводились с использованием данных о химических веществах в стандартных условиях [4, 5] методом учета высокотемпературных составляющих изменений значений энтальпии и потенциала Гиббса. Расчеты велись на персональном компьютере с применением приложения «М. Excel 2003».

Экспериментальные исследования физико-химических процессов фторидной переработки каолиновых концентратов проводились в две стадии: спекание исходной руды с гидродифторидом аммония при температурах 50–200 °С и термическая обработка полученного твердого осадка в температурном интервале 350–550 °С.

Взаимодействие при спекании описывается реакцией:



Для реакции (1) изменение энергии Гиббса при нормальных условиях составляет  $-2197$  кДж и уменьшается до  $-2684,2$  кДж при  $200^\circ\text{C}$ .

При смешивании каолиновых концентратов в стехиометрическом соотношении с  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  образовывается вязкая масса в результате выделения воды, и реакция фактически начинается при комнатной температуре. При дальнейшем нагревании происходит активное взаимодействие каолинового концентрата с  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ . На рис. 1 показаны кинетические кривые зависимости количества выделившегося при спекании аммиака от времени при различных температурах. По данным констант скоростей и энергии активации процесс протекает в кинетической области (табл. 2, реакция (1)), способ ускорения процесса – повышение температуры. В расплаве  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  взаимодействие протекает с максимальной скоростью и при  $200^\circ\text{C}$  за 3 часа достигаются оптимальные условия процесса с выделением аммиака более 98% от теоретически возможного.

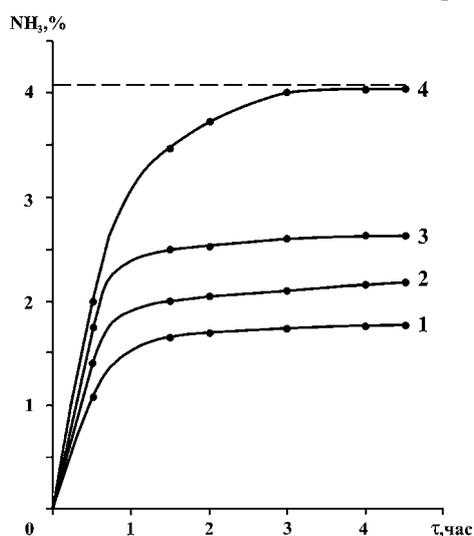


Рис. 1. Зависимость количества аммиака, выделившегося при спекании каолинового концентрата с гидрофторидом аммония, от времени ( $\tau$ ) при различных температурах. Пунктиром показано теоретически возможное количество аммиака. Температура,  $^\circ\text{C}$ : 1 – 50; 2 – 100; 3 – 150; 4 – 200

Таблица 2

Значение констант скоростей  $k_c$  и энергии активации  $E_a$  процессов, описываемых реакциями (1), (3), (4)

$T_{(1)}, ^\circ\text{C}$	$k_c, \text{мин}^{-1}$	$T_{(3)}, ^\circ\text{C}$	$k_c, \text{мин}^{-1}$	$T_{(4)}, ^\circ\text{C}$	$k_c, \text{мин}^{-1}$
Реакция (1)		Реакция (3)		Реакция (4)	
50	0,004122	350	0,06593	350	0,06572
100	0,005312	450	0,09571	450	0,08983
150	0,01123	550	0,1798	550	0,01797
200	0,02781				
$E_a, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	31,0	8,0		9,1	

Газообразный аммиак и пары воды улавливаются в водном растворе с образованием аммиачной воды по реакции:



которая поступает на стадию гидролиза гексафторосиликата аммония.

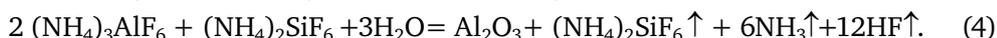
Реакция (2) проходит при комнатной температуре:  $\Delta G_{25}^0 = -9,19$  кДж, и значения измерений энергии Гиббса увеличиваются с возрастанием температуры:  $\Delta G_{100}^0 = -1,15$  кДж.

По данным рентгенофазового анализа полученный после спекания твердый осадок представляет собой порошкообразный продукт белого цвета, состоящий из смеси двух комплексных солей  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ .

Результаты наших исследований по влиянию избытка фторирующего реагента (15% от стехиометрии) на выход гексафтороалюмината и гексафторосиликата аммония показал, что оптимальным является расчетное стехиометрическое соотношение 1 : 2,65. Если это соотношение меньше, например 1 : 2,15, то выход продуктов реакции (1) снижается до 65% по массе; при большем соотношении (1 : 3,05) выход продуктов достигает 99% по массе, однако при этом выделяется повышенное количество аммиака и фторирующий реагент расходуется не полностью.

Термическая обработка полученного после спекания твердого осадка в восстановительных условиях приводит к образованию фторида алюминия, в окислительных условиях с продувкой водяным паром – глинозема.

Взаимодействие при термической обработке описывается реакциями:



Термодинамические расчеты показывают, что реакции начинаются при температурах выше 320 °С:  $\Delta G_{320}^0 = -28,6$  кДж (3);  $\Delta G_{320}^0 = -7,8$  кДж (4). С ростом температуры значения изменений энергии Гиббса уменьшаются, что благоприятно влияет на сдвиг равновесия реакций в сторону образования конечных продуктов.

Реакция спекания (1), а также реакции образования фторида алюминия (3) и глинозема (4) являются реакциями первого порядка, в которых участвуют комплексные соединения. Каолинит относится к типу сложных филлосиликатов и обладает двойной иносилкатной цепочечной структурой, состоящей из тетраэдров и простирающейся в двух направлениях с соотношением Si : O = 2 : 5. В некоторых тетраэдрах кремний замещен алюминием в качестве центрального атома. В этом случае химическая связь между центральным атомом и аддуктом первой координационной сферы из ковалентной (атомный радиус Si = 1,17 Å) превращается в ионную (атомный радиус Al = 1,43 Å). При спекании с гидродифторидом аммония каолинит разлагается на два более простых комплексных соединения: гексафторосиликат аммония, обладающий гексагональной структурой, и гексафтороалюминат аммония октаэдрической структуры. Далее при термической обработке  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  сублимирует, а  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  разлагается согласно реакции (3) или (4). Реакция (4) идет с большей степенью вероятности, так как при 500 °С ей соответствует  $\Delta G_T^0 = -467$  кДж, тогда как  $\Delta G_T^0 = -225$  кДж для реакции (3) при той же температуре. Кроме вероятности протекания этих реакций с учетом термодинамических факторов мы обращали внимание на влияние кинетики процессов, происходящих в преобладающей восстановительной или окислительной среде.

В результате термической обработки происходит сублимация  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  при температурах выше 320 °С, что согласуется с ранее установленными данными [6]. На рис. 2 показаны кинетические кривые, рассчитанные по данным убывания массы нелетучего осадка в восстановительных условиях с получением фторида алюминия (реакция (3)) при различных температурах и временах выдержки. Из приведенных экспериментальных данных видно, что температура 550 °С является наиболее благоприятной для обескремнивания каолиновых концентратов, рассчитанное теоретическое количество нелетучего осадка достигается за 30–45 мин.

Примесные соединения Fe, Na, K при сублимации в восстановительных условиях образуют простые фториды, которые остаются в нелетучем осадке. Растворимые в воде фториды щелочных металлов (NaF и KF) удаляются путем обработки нелетучего осадка водным раствором. Удаление фторида железа ( $\text{FeF}_3$ ) осуществляется путем кипячения в водном растворе или обработкой кислотами. По содержанию основного компонента ( $\text{AlF}_3$ ) фторид алюминия соответствует высшему сорту (ГОСТ 19181–78). Фторид алюминия широко применяется в качестве компонента электролитического расплава, для получения криолита, флюсов, эмалей, стекол и других целей.

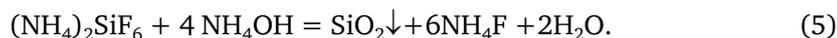
На основании полученных экспериментальных данных по степени образования летучего  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  были выполнены расчеты констант скоростей и энергии активации (табл. 2, реакция (3)). Процесс характеризуется низкой энергией активации и высокими константами скоростей реакции. Сублимация летучего  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  происхо-

дит за короткие промежутки времени, и при температуре 550 °С через 30 мин степень образования этого продукта составляет более 98 %.

Летучий гексафторосиликат аммония улавливается и собирается в первой зоне конденсатора. По данным эмиссионного спектрального анализа  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  имеет высокую чистоту – содержание металлических примесей не превышает  $10^{-3}$ – $10^{-5}$  мас. % (Al, Fe, Mn, Mg, Cu). Гексафторосиликат аммония широко применяется в химической, пищевой, деревообрабатывающей и других отраслях промышленности.

Гексафторосиликат аммония растворяют в воде до концентрации 10–25 мас. % и при температуре 25–80 °С подвергают взаимодействию с аммиачной водой (25 мас. %  $\text{NH}_3$ ) до образования суспензии при pH = 8–9, из которой в нагретом состоянии при заданной температуре и времени выдержки (0,5–1,5 час) выпадает в осадок аморфный кремнезем.

Гексафторосиликат аммония гидролизует в водощелочном растворе по реакции:



Реакция (5) происходит при комнатной температуре:  $\Delta G_{25}^0 = -48,7$  кДж, и с повышением температуры значения изменений энергии Гиббса увеличиваются:  $\Delta G_{100}^0 = -19,1$  кДж.

Образующуюся суспензию отфильтровывают и промывают дистиллированной водой с механическим перемешиванием, затем осадок на фильтре высушивают. Полученный аморфный кремнезем представляет собой химически чистый ультрадисперсный порошок («белая сажа») с высокой удельной поверхностью (более 50  $\text{cm}^2/\text{kg}$ ) и хорошей фильтруемостью [3].

Из химически чистого аморфного кремнезёма (более 99,999 мас. %  $\text{SiO}_2$ ) методом карботермического восстановления с применением химически чистых восстановителей [7] планируется наладить производство полупроводникового кремния (среднемировая стоимость 40 \$/кг), а из гексафторосиликата аммония будет извлекаться аморфный кремний (среднемировая стоимость 200 \$/кг) путем электролиза водного раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  [8].

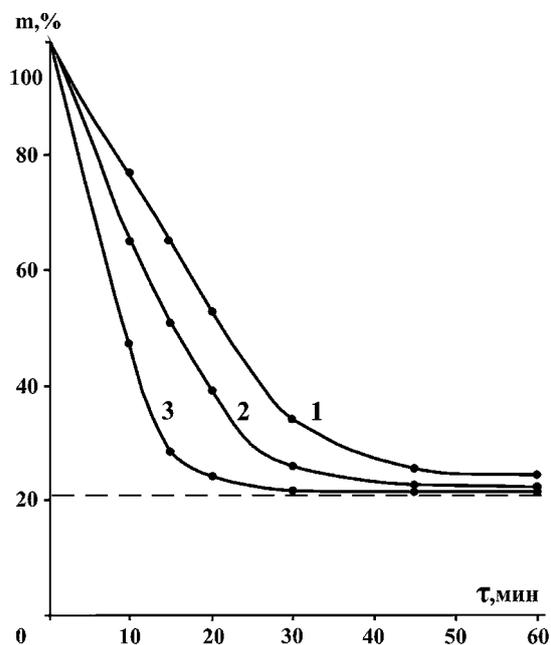


Рис. 2. Кинетические кривые обезкремнивания нелетучего осадка в восстановительных условиях при различных температурах с получением фторида алюминия: m – масса образца, τ – время сублимации. Пунктиром показано теоретически возможное количество нелетучего осадка.

Температура, °С: 1 – 350; 2 – 450; 3 – 550

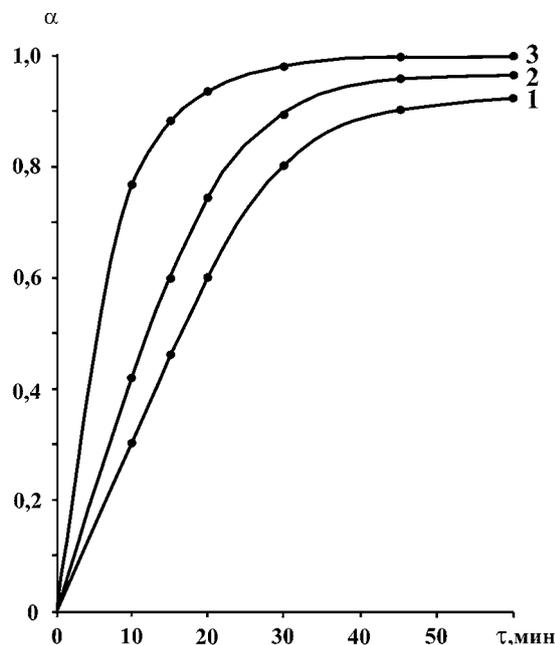


Рис. 3. Зависимость степени превращения гексафтороалюмината аммония в глинозем в окислительных условиях ( $\alpha$ ) при различных температурах от времени выдержки ( $\tau$ ). Температура, °С: 1–350; 2–450; 3–550

В результате термической обработки порошкообразного спека в восстановительных условиях (реакция (3)) выделяются пары  $\text{NH}_3$  и  $\text{HF}$ , которые снова взаимодействуют между собой во второй зоне конденсатора по реакции:



Для реакции (6)  $\Delta G_{25}^0 = -39,1$  кДж, и значения изменений энергии Гиббса увеличиваются с возрастанием температуры:  $\Delta G_{100}^0 = -23,3$  кДж.

После удаления аморфного кремнезема (реакция (5)) водный раствор  $\text{NH}_4\text{F}$  выпаривается и из него кристаллизуется гидрофторид аммония по реакции:



Реакция (7) происходит при  $100^\circ\text{C}$  ( $\Delta G_{100}^0 = -12,2$  кДж), и значения изменений энергии Гиббса уменьшаются с возрастанием температуры:  $\Delta G_{300}^0 = -45,1$  кДж. Образовавшийся  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  поступает в начало технологического процесса обработки каолиновых концентратов.

Пирогидролиз твердого осадка (реакция (4)), полученного после спекания, проводился под действием перегретого водяного пара, подающегося в реактор установки. Общеизвестно, что неорганические фториды обладают большой устойчивостью к кислороду, но легко разлагаются под действием водяного пара. Фторометаллаты аммония также подвержены пирогидролизу, причем при температурах ниже разложения простых фторидов.

Кривые зависимости степени превращения гексафтороалюмината аммония в глинозем от температуры и времени выдержки приведены на рис. 3. Данные по константам скоростей и энергии активации приведены в табл. 2 (реакция (4)). Анализ кинетических данных позволяет прийти к выводу, что оптимальной температурой образования глинозема является  $550^\circ\text{C}$ , которое протекает с максимальной скоростью, и за 45 мин достигается степень извлечения более 99%. Дальнейшее повышение температуры не целесообразно, так как резко возрастает загрязнение нелетучего осадка материалом аппаратуры.

При пирогидролизе твердого осадка (реакция (4)) выделяются пары  $\text{NH}_3$  и  $\text{HF}$ , которые снова взаимодействуют между собой во второй зоне конденсатора по реакции:



Для реакции (8)  $\Delta G_{25}^0 = -45,8$  кДж, и значения изменений энергии Гиббса увеличиваются с возрастанием температуры:  $\Delta G_{100}^0 = -32,4$  кДж. Образовавшийся гидрофторид аммония поступает в начало технологического процесса переработки каолиновых концентратов.

В результате пирогидролиза в нелетучем осадке образуется глинозем и примеси: оксид железа и легко растворимые в воде фториды натрия и калия. Оксид железа хорошо растворяется в разбавленной соляной кислоте (5–10%  $\text{HCl}$ ). Полученный нелетучий осадок помещают в водный раствор соляной кислоты, фильтруют и промывают водой с удалением растворимых примесей. Затем твердый осадок сушат и подвергают кальцинации при температурах выше  $800^\circ\text{C}$ . По данным рентгенофазового анализа твердый осадок представляет собой белый кристаллический порошок, состоящий из  $\alpha$  и  $\gamma$  модификаций, который по данным химического анализа содержит 99,8 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и следующие примеси, мас. %:  $\text{SiO}_2$ –0,03,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ –0,04,  $\text{TiO}_2$  – следы,  $\text{CaO}$  – не обн.,  $\text{Na}_2\text{O}$  – не обн.,  $\text{K}_2\text{O}$  – следы [3]. Процент извлечения глинозема равен 98,7%.

Полученный глинозем соответствует маркам Г0 и Г1 и пригоден для электролитического извлечения первичного технического алюминия [9], а также может применяться при изготовлении специальных видов керамики и электрокерамики.

Был произведен расчет материального баланса и определены расходные коэффициенты для всех химических соединений, участвующих в реакциях фторирования каолинового концентрата гидрофторидом аммония. Материальные потоки приведены на рис. 4, где под формулами химических соединений приведены расходные коэффициенты на 100 кг каолинита стехиометрического состава. Применяемые дополнительные компоненты ( $\text{NH}_4\text{HF}_2$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) практически полностью регенерируются с отсутствием твердых, жидких и газообразных отходов и поступают на стадии переработки каолиновых концентратов и промежуточных продуктов. Приведенная схема (рис. 4) наглядно

показывает замкнутость материальных потоков, где единственным расходуемым реагентом является водяной пар. При фторировании 100 кг каолинита образуется 39,51 кг глинозема, 46,55 кг аморфного кремнезема и расходуется 20,92 кг водяного пара.

Среднемировая стоимость глинозема составляет 0,45 \$/кг, фторида алюминия – 1 \$/кг, гексафторосиликата аммония – 4 \$/кг, аморфного кремнезема – 5 \$/кг. Среднемировая стоимость исходных каолиновых концентратов составляет 0,05 \$/кг, а исходного фторирующего реагента ( $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ) – 2 \$/кг.

В результате проведенных теоретических и экспериментальных работ разработана конструкция и начат монтаж реакторов и устройств Опытно-промышленной установки (ОПУ) по комплексной переработке каолиновых концентратов Чалганского месторождения. Производительность установки составляет 100 кг исходного сырья в сутки. ОПУ обеспечивает непрерывный и малоотходный технологический процесс, что позволит в дальнейшем осуществлять крупнотоннажную переработку различных алюминиевых руд в промышленных условиях.

Замкнутая технологическая схема комплексной переработки небокситовых алюминиевых руд обеспечивает высокую степень извлечения глинозема, фторида алюминия, аморфного кремнезема и других полезных компонентов и гарантирует экологическую безопасность окружающей среды. При комплексной переработке

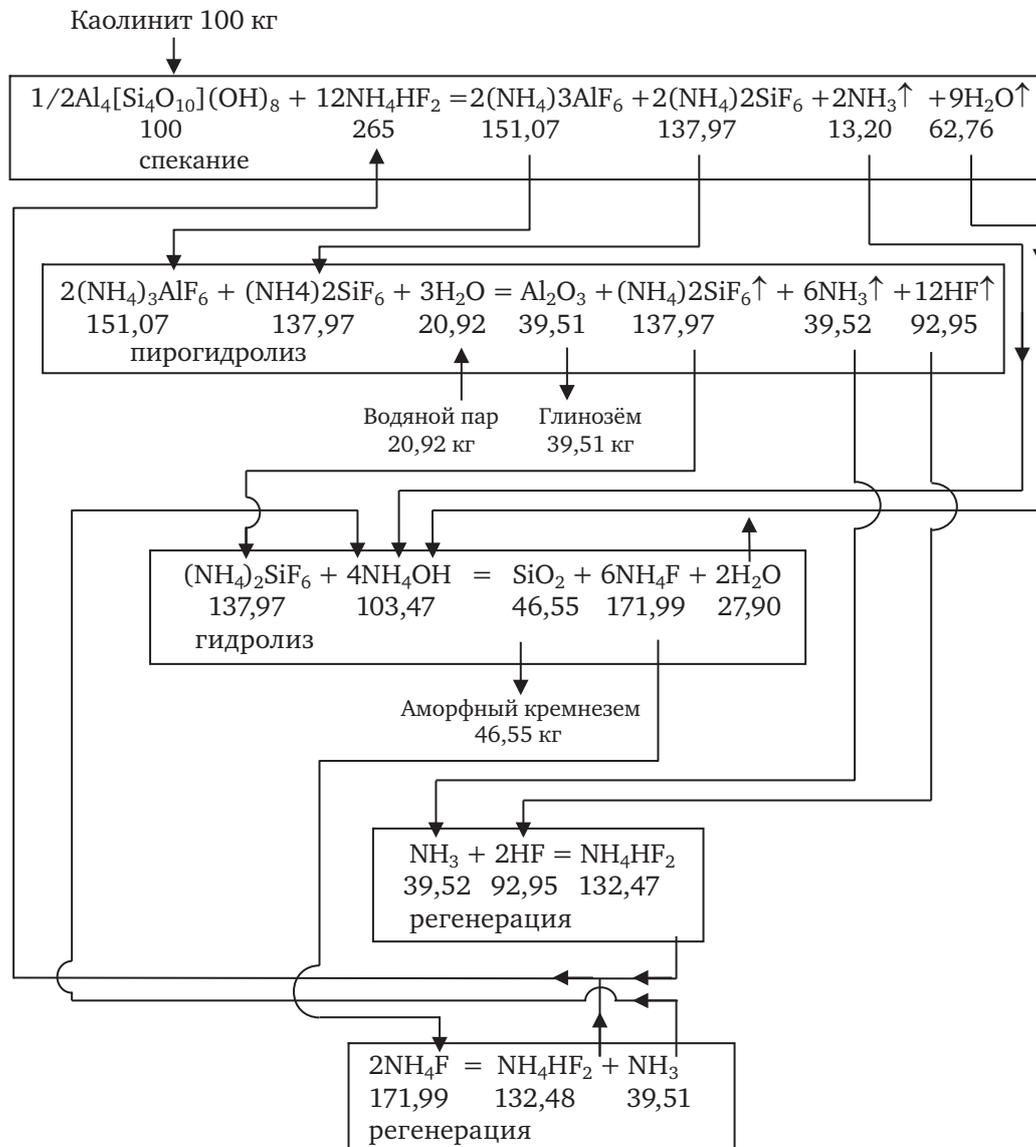


Рис. 4. Схема материальных потоков при фторировании каолиновых концентратов гидрофторидом аммония

каолиновых концентратов фторидный способ конкурентоспособен с широко применяемым извлечением глинозема из высококачественных бокситовых руд способом Байера. Предлагаемый способ планируется реализовать для извлечения глинозема из низкокачественных высококремнистых бокситов, андалузит-кианит-силлиманитовых концентратов и алюмосиликатных пород: анортозитов, нефелиновых сиенитов и сынныритов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Берри Л., Мейсон М., Дитрих Р. Минералогия. – М.: Мир, 1987. – 592 с.
2. Способ получения глинозема: пат. РФ № 2171226 Российская Федерация: МКИ С 01F 7/44/В. Г. Моисеенко, В. С. Римкевич. – № 99127179/12; заявл. 28.12.1999; опубл. 27.07.2001, Бюл. № 21.
3. Способ переработки кремнеземсодержащего сырья: пат. РФ № 2286947 Российская Федерация: МКИ С 01 В33/18/В. С. Римкевич, Ю. Н. Маловицкий., Л. П. Демьянова. – № 2004110338/15; заявл. 05.04.2004; опубл. 10.11.2006, Бюл. № 31.
4. Химическая энциклопедия в 5 томах. – М.: Советская энциклопедия, 1988. – Т. 1. – 623 с., – Т. 5. – 784 с.
5. Лидин Р. А., Андреева Л. П., Молочко В. А. Справочник по неорганической химии. – М.: Химия, 1987. – 320 с.
6. Мельниченко Е. И., Крысенко Г. Ф., Эпов Д. Г., Марусова Е. Ю. Термические свойства  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ //Журнал неорганической химии. 2004. Т. 49. № 12. С. 1943–1947.
7. Клец В. Э., Немчинова Н. В., Черняховский Л. В. Карботермический способ получения кремния высокой чистоты//Цветные металлы. 2001. № 1. С. 84–87.
8. Маракушев А. А., Зубенко И. А., Маловицкий Ю. Н., Римкевич В. С., Демьянова Л. П. Экспериментальное исследование несмесимости галогенидно-силикатных расплавов и получения кремния электролизом водного раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ //Бюл. МОИП. Отд. геол. 2005. Т. 80. Вып. 5. С. 47–51.
9. Римкевич В. С., Маловицкий Ю. Н., Богйдаев С. А., Пушкин А. А., Демьянова Л. П., Еранская Т. Ю. Эффективные технологии при комплексной переработке алюминиевых руд//Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. 2008. № 2. С. 34–40.

## **ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РАСТВОРЕНИЯ ГЛИНОЗЕМА В ЭЛЕКТРОЛИТАХ МОЩНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ**

*А.А. Власов, В.М. Сизяков, В.Ю. Бажин, Д.Д. Шарипов, Р.Ю. Фещенко*

Санкт-Петербургский государственный горный университет (СПГГУ),  
г. Санкт-Петербург, Россия

Обсуждается проблема влияния содержания глинозема и добавок фторидов на температуру ликвидуса криолит-глиноземного расплава в изменяющихся динамических условиях высокоамперного электролиза.

### **Введение**

Практический опыт освоения мощных электролизеров с обожженными анодами показывает, что их эффективная эксплуатация возможна при постоянном управлении регламентированных параметров, таких как сила тока, межэлектродное пространство, уровни металла и электролита, криолитовое отношение, концентрация глинозема, температура расплава. Реализация такого регламента невозможна без автоматизированных систем управления, алгоритмы которых должны основываться на современных представлениях о процессах теплопереноса и растворения глинозема [1].

В основе технологий высокоамперного электролиза лежит ряд технических решений, одним из которых является применение кислых модифицированных электролитов. Основным преимуществом электролита с низким криолитовым отношением является повышение межфазного натяжения на границе металл-электролит и снижение температуры плавления электролита (температуры ликвидуса) на 10–20 °С, что позволяет вести технологический процесс при более низких температурах (940–955 °С) [2].

Практическое внедрение технологии с низким криолитовым отношением и большим избытком добавок связано с малой растворимостью глинозема, что повышает вероятность различных технологических нарушений [3]. Таким образом, скорость растворения глинозема является фактором, определяющим эффективность процесса питания мощных электролизеров.

Характерной особенностью мощных электролизеров является неравномерность динамики и концентрационных полей (распределения химических соединений) в объеме электролита [4]. Одним из вариантов интенсификации растворения глинозема в электролитах мощных алюминиевых электролизеров может быть внедрение технологии дискретного питания, когда с АСУТП на каждый питатель АПГ приходит индивидуальный сигнал, корректирующий массу и частоту дозировки. Концепция такой технологии основана на кинетике взаимодействия «электролит-глинозем», обеспечивающей высокоэффективное растворение глинозема в электролите.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы.

### **Температура ликвидуса при изменении динамики криолитоглиноземных расплавов**

Скорость растворения зависит от большого числа переменных (свойства глинозема и электролита, технологические параметры процесса). Известно [5], что в значительной степени на скорость растворения влияет перегрев электролита. Его увеличение приводит к повышению скорости массопереноса и уменьшению вязкости. В работе [6] предложено несколько гипотез относительно проблемы неточности определения температуры ликвидуса в электролитах промышленных электролизеров, а, следовательно, и их перегрева, одной из которых является влияние перемещения электролита.

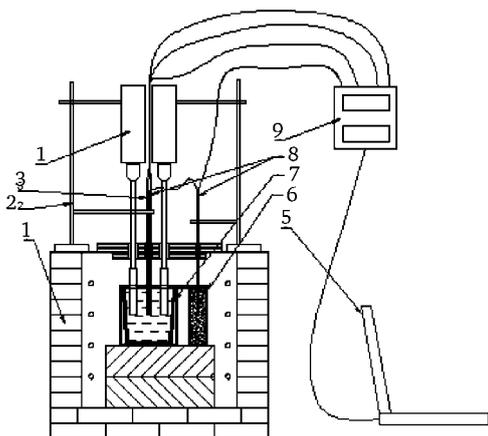


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – шахтная печь сопротивления; 2 – штатив с держателями; 3 – термопара «ХА»; 4 – мешалка верхнеприводная с карбидокремниевыми импеллерами; 5 – компьютер; 6 – прокаленный глинозем; 7 – исследуемый расплав; 8 – дифференциальная термопара; 9 – термометр многоканальный «ТМ 200»

В данной работе было изучено влияние динамики криолитоглиноземного расплава состава  $\text{KO } 2,28$ ,  $\text{CaF}_2$ –5,5%,  $\text{MgF}_2$ –1,5%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –2%, принятого в последних проектах ОК РУСАЛ для электролизеров РА-300 Б и РА-400 Т, на его температуру ликвидуса методом дифференциального термического анализа (ДТА) [7].

Экспериментальная установка (рис. 1) состояла из ячейки, помещенной внутрь вертикальной шахтной печи (1) и многоканального измерителя температуры «ТМ 200» (2), подключенного к компьютеру (3). Динамика расплава контролировалась при помощи двух мешалок с импеллером из карбидокремниевых материала (4). Для измерения температуры использовались обычная и дифференциальная хромель-алюмелевые термопары (5), подключенные к измерителю температуры.

Кривые ДТА снимались при нагреве и охлаждении, со скоростью изменения температуры (3÷5) град/мин. Частота записи показаний термопар в память компьютера составляла 60 измерений в минуту. Исходя из полученных данных, строились кривые нагрева и охлаждения для обычной и дифференциальной термопар, при помощи которых определялась температуры ликвидуса (рис. 2). Результаты определения температуры ликвидуса электролита при изменении скорости его движения представлены на рис. 3.

Из рис. 3 видно, что температура ликвидуса криолитоглиноземного расплава при увеличении скорости его движения повышается по прямой до значения 30–40 см/с. Дальнейшее увеличение скорости движения электролита не приводит к столь резкому росту значения температуры начала кристаллизации, а после 75–85 см/с рост динамики расплава не влияет на изменение температуры ликвидуса.

Рассмотрим природу конвективного массопереноса и его влияние на процесс кристаллизации. Конвективный массоперенос описывается системой, состоящей из уравнений Навье-Стокса, неразрывности потока и уравнения конвективной диффузии вещества (второй закон Фика) [8]. Механизм конвективной диффузии состоит в переносе вещества в виде отдельных небольших объемов раствора, причем, внутри

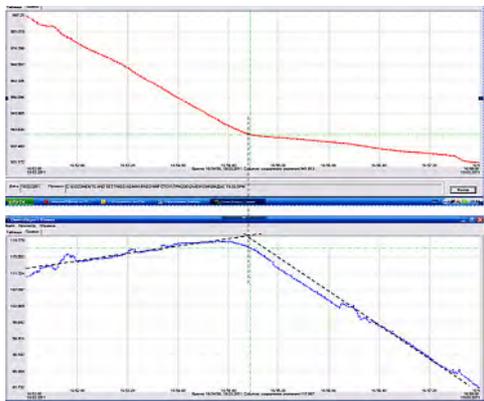


Рис. 2. Термограмма криолитоглиноземного расплава при скорости движения 58 см/с

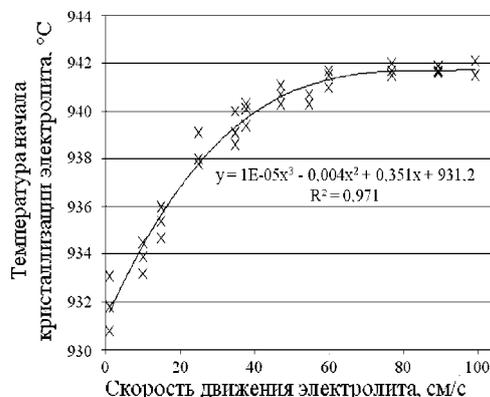


Рис. 3. График зависимости температуры начала кристаллизации электролита от скорости его движения

малых объемов имеет место и молекулярная диффузия. Скорость конвективной диффузии возрастает с увеличением поверхности контакта фаз, разности концентраций и продолжительности процесса согласно формуле:

$$S = KF(C - c)\tau, \quad (1)$$

где  $K$  – коэффициент конвективной диффузии, представляющий собой количество вещества, переносимое за 1 с через  $1 \text{ м}^2$  поверхности, при разности концентраций, равной  $1 \text{ кг/м}^3$ ;  $S$  – количество вещества, перешедшего из жидкой фазы в движущийся поток, кг;  $F$  – поверхность раздела,  $\text{м}^2$ ;  $(C - c)$  – разность концентраций вещества, переходящего в поток, у поверхности раздела фаз ( $C$ ) и в центре движущегося потока ( $c$ ),  $\text{кг/м}^3$ ;  $\tau$  – время, с.

Из уравнения (1) следует, что количество вещества, переходящее в единицу времени из одной фазы в другую, пропорционально коэффициенту массопередачи, поверхности контакта фаз, продолжительности процесса и разности концентраций. Связь коэффициента массопередачи и коэффициентов всех видов диффузии определяется следующим уравнением:

$$K = \frac{1}{\frac{2r}{nD_{\text{вн}}} + \frac{\delta}{D} + \frac{1}{\beta}}, \quad (2)$$

где  $2r$  – толщина центра кристаллизации;  $n$  – коэффициент;  $D_{\text{вн}}$  – коэффициент внутренней диффузии;  $D$  – коэффициент молекулярной диффузии;  $\delta$  – толщина диффузионного пограничного слоя;  $\beta$  – коэффициент конвективной диффузии.

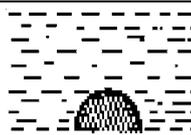
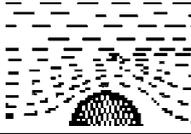
Из уравнения (2) следует, что при конвективной диффузии размер молекул диффундирующего вещества, вязкость расплава, кинетическая энергия молекул становятся второстепенными. Главными для скорости конвективного переноса вещества становятся гидродинамические условия, то есть скорость и режим движения жидкой фазы. Таким образом, молекулярный и конвективный переносы вещества отличаются друг от друга не только механизмом, но и тем, что скорость их протекания зависит от разнородных групп факторов. Обычно скорость конвективного переноса вещества во много раз больше скорости молекулярного переноса.

При отсутствии конвекции коэффициент конвективной диффузии равен нулю, а толщина диффузионного слоя становится равной площади поверхности всего центра кристаллизации. При этом коэффициент массопередачи определяется только внутренней диффузией и свободной молекулярной диффузией в неподвижной жидкости. Такое явление наблюдается при кристаллизации без перемешивания, при этом температура ликвидуса находится в минимальных значениях.

Когда центр кристаллизации перемещается хотя бы с незначительной скоростью, коэффициент массопередачи определяется количественными характеристиками всех трех этапов диффузионного пути. Температура ликвидуса при этом выше, так как уменьшается слой неподвижной жидкости, и появляются конвекционные токи, способствующие переносу вещества. В этом случае коэффициент конвективной диффузии возрастает до бесконечности, а толщина диффузионного слоя становится равной нулю.

Таблица 1

### Явления на границе раздела фаз в процессах кристаллизации и плавления

	Жидкая фаза неподвижна	$K = \frac{1}{\frac{2r}{nD_{\text{вн}}} + \frac{\delta}{D}}$
	Жидкая фаза перемещается с небольшой скоростью	$K = \frac{1}{\frac{2r}{nD_{\text{вн}}} + \frac{\delta}{D} + \frac{1}{\beta}}$
	Жидкая фаза перемещается с большой скоростью	$K = \frac{1}{\frac{2r}{nD_{\text{вн}}}}$

Подобное явление объясняется природой процесса кристаллизации и массопереноса. Процесс кристаллизации состоит из двух элементарных стадий: 1) зарождения центров кристаллизации (СЗ); 2) роста кристаллов из этих центров (СР). Энергетическое состояние системы, имеющей огромное число охваченных тепловым движением частиц, характеризуется свободной энергией ( $F$ ). Чем больше свободная энергия системы, тем система менее устойчива, и если имеется возможность, то система переходит в состояние с наименьшей свободной энергией. С изменением температуры, свободная энергия системы для жидкого и твердого состояний изменяется по разным законам.

С увеличением  $\Delta T$  растет разность свободных энергий  $\Delta F = F_{\text{ж}} - F_{\text{тв}}$ , и при высокой активности атомов СЗ и СР увеличиваются и достигают максимума. Последующее уменьшение СЗ и СР объясняется снижением подвижности атомов при уменьшении температуры. При сильном переохлаждении СЗ и СР равны нулю и жидкость не кристаллизуется, а образуется аморфное вещество.

Таким образом, при повышении динамики (конвективного массопереноса) криолитоглиноземного расплава увеличивается СР, а, следовательно, расплав начинает кристаллизоваться при более высокой температуре.

Перегиб на кривой (рис. 3) в области (40÷60) см/с, объясняется взаимным столкновением растущих кристаллов электролита, что начинает препятствовать их росту. Рост кристаллов замедляется еще и потому, что количество жидкости, в которой образуются новые зародыши, уменьшается в результате столкновения и срастания кристаллов.

На рисунках 4–6 представлены экспериментальные кривые зависимости изменения температуры ликвидуса от скорости движения электролита при изменении содержания различных добавок фторидов (рис. 4 –  $\text{CaF}_2$ , рис. 5 –  $\text{LiF}$ , рис. 6 –  $\text{MgF}_2$ ). Представленные зависимости корреспондируются с рис. 3 и данными исследований о влиянии концентрации различных фторидов на температуру ликвидуса электролита [9].

В табл. 1 представлены уравнения для расчета температуры ликвидуса в зависимости от скорости движения электролита для различных содержаний добавок фторидов ( $\text{CaF}_2$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{MgF}_2$ ).

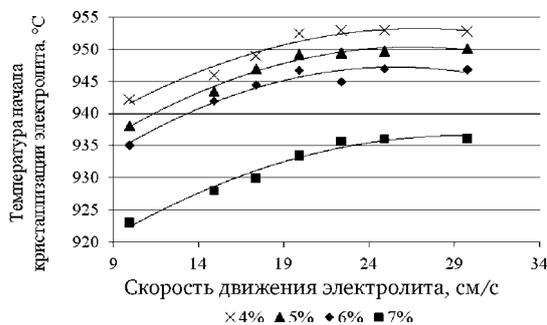


Рис. 4. График зависимости температуры начала кристаллизации электролита от скорости его движения при изменении содержания  $\text{CaF}_2$  от 4 до 7% масс

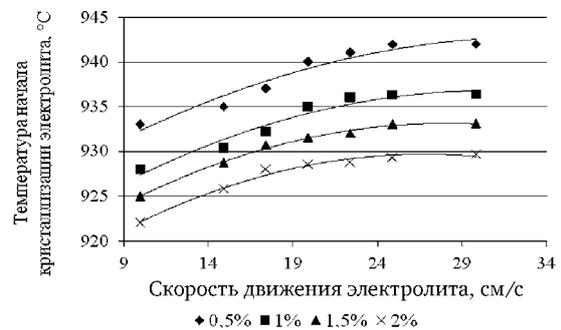


Рис. 5. График зависимости температуры начала кристаллизации электролита от скорости его движения при изменении содержания  $\text{LiF}$  от 0,5 до 2% масс

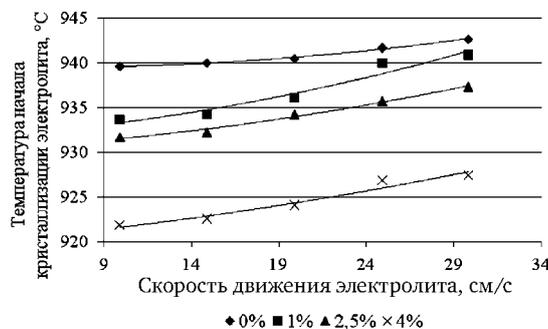


Рис. 6. График зависимости температуры начала кристаллизации электролита от скорости его движения при изменении содержания  $\text{MgF}_2$  от 0 до 4% масс

Таблица 2

Эмпирические уравнения  $T_{лик} = f(v_{эл-та})$ , при КО 2,28, С (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 2% масс

CaF <sub>2</sub> , % масс	Уравнение аппроксимирующей кривой	Величина достоверности аппроксимации, R <sup>2</sup>
4,0	$T_{лик} = -0,040 v_{эл-та}^2 + 2,172 v_{эл-та} + 923,9$	0,945
5,0	$T_{лик} = -0,045 v_{эл-та}^2 + 2,391 v_{эл-та} + 918,6$	0,951
6,0	$T_{лик} = -0,048 v_{эл-та}^2 + 2,477 v_{эл-та} + 915,5$	0,994
7,0	$T_{лик} = -0,036 v_{эл-та}^2 + 2,167 v_{эл-та} + 904,5$	0,975
MgF <sub>2</sub> , % масс		
0,0	$T_{лик} = 0,005 v_{эл-та}^2 - 0,068 v_{эл-та} + 939,7$	0,995
1,0	$T_{лик} = 0,007 v_{эл-та}^2 + 0,109 v_{эл-та} + 931,5$	0,943
2,5	$T_{лик} = 0,005 v_{эл-та}^2 + 0,094 v_{эл-та} + 930,1$	0,989
4,0	$T_{лик} = 0,004 v_{эл-та}^2 + 0,154 v_{эл-та} + 919,7$	0,950
LiF, % масс		
0,5	$T_{лик} = -0,018 v_{эл-та}^2 + 1,258 v_{эл-та} + 921,6$	0,945
1,0	$T_{лик} = -0,022 v_{эл-та}^2 + 1,351 v_{эл-та} + 916,1$	0,951
1,5	$T_{лик} = -0,024 v_{эл-та}^2 + 1,388 v_{эл-та} + 913,6$	0,994
2,0	$T_{лик} = -0,030 v_{эл-та}^2 + 1,568 v_{эл-та} + 909,5$	0,970

Из экспериментальных данных видно, что температура ликвидуса электролита увеличивается при повышении скорости движения расплава с 0 до 100 см/с на 9÷11 °С. В условиях мощного электролиза, при максимальной динамике электролита 24 см/с [10] температура ликвидуса расплава увеличится на 5÷6 °С. Таким образом при работе электролизера на маленьком перегреве 5÷10 °С растворение глинозема будет лимитироваться повышением температуры ликвидуса электролита, что будет способствовать изменению оптимального профиля рабочего пространства (ФРП) и зарастанию подины криолитоглиноземными коржами.

### Влияние содержания элементарного углерода на скорость растворения глинозема

В работе [11] установлено, что содержание дисперсного углерода в электролитах мощных алюминиевых электролизеров (на силу тока 300 кА) составляет 0,1÷12,5% масс, при этом около 90% этих значений лежит в интервале 0÷5% масс. По результатам анализа в трех точках канала питания выявлено, что содержание углерода находится в пределах 1,3÷6,4% масс. В открытых научно-информационных источниках данных о влиянии содержания элементарного углерода на скорость растворения глинозема не обнаружено. Таким образом, актуальным направлением научных исследований, направленных на интенсификацию растворения глинозема в электролитах мощных электролизеров, является установление зависимости скорости растворения глинозема от концентрации углерода в электролите.

В работе определялась скорость растворения глинозема в электролите (КО 2,28; CaF<sub>2</sub> 5,5%; MgF<sub>2</sub> 1,5%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,3%) при температуре 950 °С и постоянной скорости движения 18 см/с. В шахтную печь (рис. 1) была помещена электрохимическая ячейка (рис. 7), состоящая из графитового тигля (5), помещенного в стальную реторту (1). Динамика расплава осуществлялась при помощи двух мешалок с импеллером из карбидокремниевых материала (2). Определение времени погружения и растворения глинозема фиксировалось при помощи портативной видеокамеры и гравиметрического анализа образцов электролита, отбираемых через 10, 30, 60 и 120 секунд после загрузки порции. Порция глинозема подавалась при помощи мобильного питателя (3) и составляла 1% от массы электролита. После завершения растворения расплав очищался электролизом до исходного содержания оксида алюминия 0,2÷0,4% масс. Содержание углерода в электролите определялось с помощью методики [11], основанной на растворении навески электролита в растворе соляной кислоты с последующим выделением и взвешиванием высушенного угольного осадка.

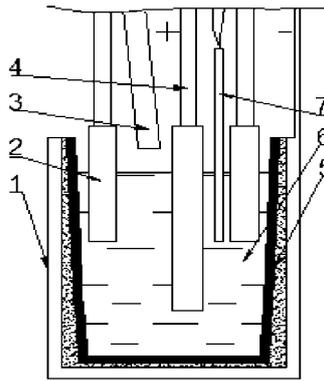


Рис. 7. Электрохимическая ячейка: 1 – стальная реторта; 2 – мешалка верхнеприводная с карбидокремниевыми импеллерами; 3 – питатель; 4 – анод; 5 – графитовый тигель; 6 – исследуемый расплав; 7 – термopара ХА в стальном чехле

На рис. 8 представлены графики зависимости времени погружения порции глинозема в объем электролита от содержания дисперсного углерода.

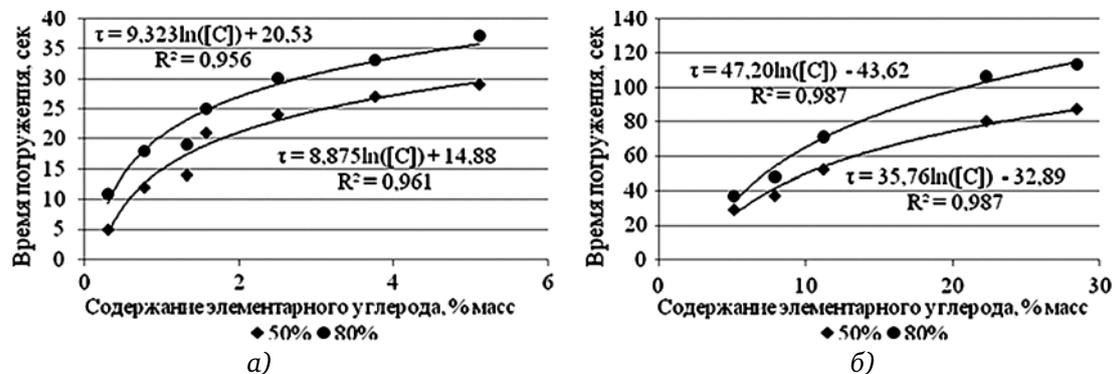


Рис. 8. График зависимости времени погружения дозы глинозема (50 и 80% масс) в электролит от содержания в нем элементарного углерода, % масс: а) 0 ÷ 5; б) 5 ÷ 30

Из рис. 8 видно, что скорость погружения 50% порции глинозема при увеличении содержания углерода в электролите с 1 до 5% масс уменьшается в 5,7 раза (с 2 до 0,35 г/с) (рис. 8 а), 80% – в 3,1 раза (с 1,33 до 0,43 г/с). В интервалах больших концентраций углерода (рис. 8 б) скорость погружения 50 и 80% порции уменьшается в 3 раза (с 0,33 до 0,11 г/с и с 0,42 до 0,14 г/с соответственно).

Снижение скорости погружения глинозема в электролит с повышением содержания дисперсного углерода связано с образованием на поверхности электролита углеродистого слоя (плотность углерода  $(1,76 \div 1,9)$  г/см<sup>3</sup>). В результате этого контакт глинозема с электролитом затруднен (рис. 9).

На рисунке 10 представлены графики зависимости скорости растворения глинозема от содержания дисперсного углерода в электролите.

Из рис. 10 а, видно, что при увеличении содержания углерода в электролите повышается скорость растворения глинозема с 28 до 30,5 мг/сек. Из [12] известно, что благодаря растворению углерода температура ликвидуса криолитоглиноземного расплава снижается согласно уравнению:

$$\Delta_{\text{плав}} T(A) = \frac{RT_{\text{плав},A}^2}{\Delta_{\text{плав}} H_A} \chi_B \cdot k_{\text{См}} \quad (3)$$

Дальнейшее повышение содержания углерода приводит к пересыщению расплава (растворимость С в криолите 0,7% масс), и углерод начинает всплывать на поверхность электролита, образуя пену, которая препятствует проникновению глинозема в слой электролита (рис. 8, 9). Таким образом, при концентрации углерода в расплаве более 1% масс скорость растворения глинозема резко уменьшается (рис. 10 б).

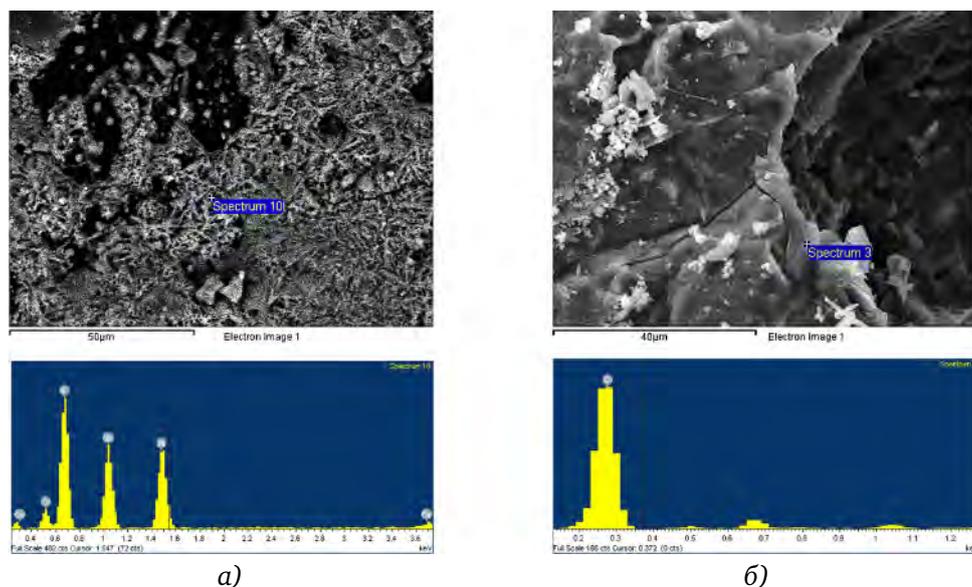


Рис. 9. Микрофотографии поверхности электролита при содержании элементарного углерода, % масс: а) 3,9; б) 15,4

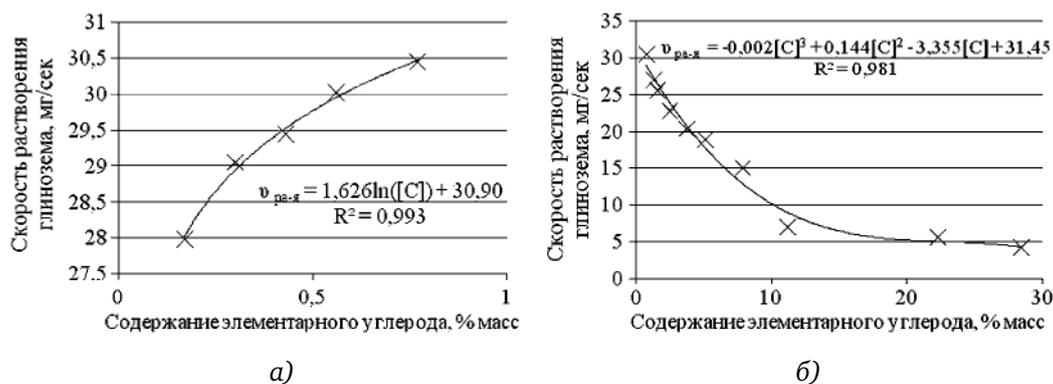


Рис. 10. График зависимости скорости растворения глинозема в электролите от содержания в нем элементарного углерода, % масс: а) 0÷1; б) 1÷30

## Заключение

Результаты экспериментальных лабораторных и промышленных исследований свидетельствуют об изменении характера растворения глинозема в электролите в различных магнито- гидродинамических условиях. Мощные электролизеры по всей площади расплава имеют зоны, отличающиеся способностью к растворению глинозема. Таким образом разработка технологии дискретного питания является актуальной для интенсификации растворения глинозема в электролитах мощных электролизеров. Это позволит стабилизировать концентрацию оксида алюминия по всей площади электролита, что является важной задачей для снижения частоты анодных эффектов и внедрения технологий с инертными анодами.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Lindsay S. J. SGA Requirements in coming years//Light metal 2005. 2005. P 117–123.
2. Калужский Д. А. Влияние криолитового отношения электролита на работу мощных алюминиевых электролизеров/Д. А. Калужский – Записки горного института. – 2004. – с. 151–153.
3. Васюнина Н. В. Растворимость и скорость растворения глинозема в кислых криолитоглиноземных расплавах/Н. В. Васюнина, И. П. Васюнина, Ю. Г. Михалев, А. М. Виноградов//Известия вузов. Цветная металлургия – 2009. № 4. с. 24–28.

4. Виноградов А. М. Поведение углерода и карбида алюминия в электролитах промышленных ванн/А. М. Виноградов, П. В. Поляков, Ю. Г. Михалев, И. П. Васюнина, Н. В. Васюнина/Цветные металлы – 2010. Красноярск: ООО «Версо», 2010. С. 515–522.
5. Исаева Л. А. Глинозем в производстве алюминия электролизом/Л. А. Исаева, П. В. Поляков – К.: ОАО «БАЗ», 2000 г. 199 с.
6. Moxnes B. P. The «Liquidus enigma» revisited/B. P. Moxnes, A. Solheim, T. Store, V. E. Aga, L. Stoen/Light metal 2006. 2006. P 285–291.
7. Справочник по расплавленным солям: пер. с англ. Т. 1. Л.: Химия, 1971. С. 168.
8. Сполдинг Д. Б. Конвективный массоперенос/М. Энергия. 1965 г. 384 с.
9. Васюнина И. П. Электролиты в алюминиевой промышленности: справочное пособие/И. П. Васюнина, П. В. Поляков. Красноярск, 2001. 61 с.
10. Слученков О. В. Взаимовлияние поля скоростей катодного металла и осадка электролизеров на силу тока 300 кА. Граница раздела металл-электролит/О. В. Слученков, П. В. Поляков, С. И. Ахметов, А. Г. Архипов//Алюминий Сибири – 2008. Красноярск: ООО «Версо», 2008. С. 182–192.
11. Виноградов А. М. Взаимодействие обожженного анода и электролита при получении алюминия. Автореф. дис. канд. тех. наук. – Иркутск, 2010. – 21 с.
12. Chrenkova M. Dissolution of carbon and  $Al_4C_3$  in cryolite/M. Chrenkova, V. Danek, A. Silny, M. Koniar, M. Stas//Eleventh International Aluminium Symposium. Trondheim, Norway, 2001. P. 271–279.