

УДК 669.712/546.161

## ВЛИЯНИЕ КАЛЬЦИЙСОДЕРЖАЩИХ ДОБАВОК НА ИЗВЛЕЧЕНИЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ИЗ КРАСНЫХ ШЛАМОВ ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА

© 2019 г. С. А. Бибанаева<sup>а, \*</sup>, В. Н. Корюков<sup>б</sup>, В. М. Скачков<sup>а</sup>, Н. А. Сабирзянов<sup>а</sup>,  
В. М. Уфимцев<sup>б</sup>, Э. М. Лебедева<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,  
620990 Россия, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

<sup>б</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
620002 Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 19

\*e-mail: bibanaeva@mail.ru

Поступила в редакцию 10.06.2018

Приведены результаты экспериментального изучения влияния кальцийсодержащих реагентов на процесс высокотемпературного автоклавного извлечения оксида алюминия из красных шламов, полученных из бокситов Тиманского месторождения по параллельному способу Байер-спекание. Методами РФА и ЭДРА определен фазовый состав продуктов взаимодействия. Показано повышение извлечения оксида алюминия из красных шламов при использовании в процессе поверхностно-карбонизированной извести.

*Ключевые слова:* красные шламы, переработка, довыщелачивание, оксид кальция.

DOI: 10.1134/S0235010618050031

### ВВЕДЕНИЕ

Одной из наиболее острых проблем ресурсосбережения в металлургии является утилизация красных шламов (КШ). Производство алюминия из бокситовых руд сопровождается образованием большого количества отходов в виде красного шлама. При производстве одной тонны товарного алюминия по методу Байера образуется около полутора тонн красного шлама, химический состав, которого определяется составом и свойствами выщелачиваемого боксита, а также длительностью и условиями хранения в шламонакопителях.

В настоящее время является общепризнанным, что проблемы охраны окружающей среды и нерационального использования природных ресурсов могут быть решены при создании безотходных производств.

Современные предприятия глиноземного производства, не обладающие технологией комплексной переработки бокситов, складывают отходы в шламонакопителях. Полагая дальнейшую переработку экономически не целесообразной и, тем самым, создают экологическую опасность для региона.

Учитывая особенности химического состава (высокое содержание оксидов железа и алюминия) и высокую дисперсность (содержание фракции – 5 мкм достигает 80%) практический интерес, в первую очередь, представляют методы утилизации красного шлама с максимальным переводом компонентов в товарные продукты. В наибольшей мере этим требованиям отвечают схемы, предусматривающие пирометаллургическую переработку шлама с получением металла и шлаков. Одним из вариантов этой схемы может быть прямое получение чугуна и высокоглиноземистых шлаков (клинкеров) на основе красных шламов. Альтернативная технология предлагает более сложную схему, предусматривающую разделение шлама на магнитную и немагнитную фракции с получением железосодержащего концентрата (на производство чугуна), алюмосиликат-

Таблица 1

**Химический состав красных шламов после довыщелачивания  
с добавлением извести марки “ч. д. а.”, мас. %**

Дозировка кальцийсодержащей добавки	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Степень извлечения, %
0	2.55	7.45	5.64	4.17	47.5	15.38	47
1	2.07	7.15	5.74	2.25	46.0	17.51	48
10	1.87	7.85	5.63	4.01	45.0	19.75	42

ного продукта (на производство цемента) и редкометального концентрата (на извлечение скандия) [1]. Однако существенным препятствием для использования красных шламов в черной металлургии является содержание в них щелочи, серы, фосфора и влаги. Что же касается гидрохимических способов переработки КШ, то эти методы дают возможность селективного извлечения микрокомпонентов. К таким методам относится кислотное выщелачивание, включающие солянокислотные, азотнокислотные, сернокислотные технологии. Такие технологии позволяют селективно извлекать в раствор такие полезные компоненты как скандий, металлы группы лантаноидов и других редких металлов [1].

Для извлечения из красного шлама макрокомпонентов применяют щелочные способы. Так для доизвлечения из КШ оксида алюминия предлагается высокотемпературное автоклавное выщелачивание с использованием поверхностно-карбонизированной извести (ПКИ). Ранее проведенные исследования по изучению влияния добавки ПКИ на показатели процесса автоклавного выщелачивания бокситов, показали, что использование ПКИ в качестве активной добавки позволяет увеличить степень выщелачивания глинозема в раствор и увеличить кремневый модуль алюминатного раствора [2, 3].

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для эксперимента применяли отвалный красный шлам следующего состава мас. %: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 14.32, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 47.82, SiO<sub>2</sub> – 5.35, TiO<sub>2</sub> – 0.67, CaO – 12.87, Na<sub>2</sub>O – 0.94, промышленный оборотный раствор, г/л: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 103.95, Na<sub>2</sub>O – 312.2, SiO<sub>2</sub> – 0.32, μ<sub>Si</sub> – 325, α<sub>k</sub> – 4.94. В качестве кальцийсодержащих добавок использовали известь марки “ч. д. а.” [4] и поверхностно-карбонизированную известь (ПКИ) [5] в количестве до 10 мас. %.

Эксперименты проводились в лабораторном автоклаве серии 4560 компании Рагг при температуре 250°C в течении 2.5 ч при давлении 37–40 МПа при постоянном механическом перемешивании со скоростью 100 об./мин. Полученные продукты взаимодействия исследовались методами РФА, ЭДРА, химический анализ проводили по стандартным методикам (титриметрически, колориметрически, волюмометрически).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 и 2 показан химический состав шламов после довыщелачивания КШ с использованием добавок ПКИ и извести марки “ч. д. а.”. Максимальная степень извлечения 48% при добавке извести марки “ч. д. а.” достигнута при дозировке 1 мас. %. В целом такая добавка мало влияет на процесс, т.к. извлечение немногим выше, чем без использования активирующей добавки, а при дозировке 10% даже ухудшает показатели. Установлено, что добавка ПКИ позволяет повысить степень выщелачивания оксида алюминия в раствор до 62% при дозировке 1 мас. %. С увеличением количества

Таблица 2

## Химический состав красных шламов после довыщелачивания с добавлением ПКИ, мас. %

Дозировка кальцийсодержащей добавки	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Степень извлечения, %
0	2.55	7.45	5.64	4.17	47.5	15.38	47
1	2.28	6.34	5.69	4.1	55.0	17.01	62
10	1.67	5.88	6.58	3.92	45.2	19.9	56

ПКИ до 10 мас. % наблюдается снижение извлечение за счет того, что переизбыток кальция связывает алюминий в нерастворимые гидроалюмосиликаты.

По результатам РФА установлено различие фазовых составов полученных твердых осадков. Основная фаза твердых осадков представлена гематитом. В осадках с добавлением извести марки “ч. д. а.” содержание гидроалюмосиликатов натрия (ГАСНа) значительно превышает содержание в осадках с использованием ПКИ. В осадках с добавлением ПКИ регистрируется выше содержание кальциевых гидроалюмосиликатов, Это является положительным моментом, т.к. наблюдается снижение потерь натрия из раствора в твердый осадок.

## ВЫВОДЫ

Использование поверхностно-карбонизированной извести в качестве интенсифицирующей добавки в процессе автоклавного выщелачивания КШ глиноземного производства позволяет увеличить степень выщелачивания глинозема в раствор, и увеличить при этом полноту использования природных ресурсов. Кроме того, такие исследования позволяют расширить представление о физико-химии направленного фазообразования в многокомпонентных гетерогенных оксидно-гидроксидных системах.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Комплексной программы УрО РАН “Химические проблемы устойчивого развития” № 18-3-3-5.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сабирзянов Н.А., Яценко С.П. Гидрохимические способы комплексной переработки боксита. Екатеринбург: ИХТТ УрО РАН, 2006. 384 с.
2. Бибанаева С.А., Сабирзянов Н.А., Корюков В.Н., Уфимцев В.М., Абакумов С.А. Технология получения извести и использование ее при производстве глинозема // Естественные и технические науки. 2014. № 5(73). С. 164–170.
3. Бибанаева С.А., Сабирзянов Н.А., Корюков В.Н. Влияние кальцийсодержащих реагентов на выщелачивание бокситов по способу Байера // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. Межвузовский сборник научных трудов. Тверь. 2017. С. 94–98.
4. Реактивы. Кальция оксид. Технические условия: ГОСТ 8677-76. Взамен ГОСТ 8677-66; введ. 30.06.1977.
5. Пат. 2287496 Российская Федерация, МПК C04B2/10, F27B21/00. Способ получения извести и установка для его осуществления / Уфимцев В.М.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО Уральский государственный технический университет –УПИ. № 2005112824/03; заявл. 27.04.2005; опубл. 20.11.2006. Бюл. № 32. 10 с.

## The Effect of Calcium-Containing Additives on the Extraction of Alumina from Red Muds of Alumina Production

S. A. Bibanayeva<sup>1</sup>, V. N. Koryukov<sup>2</sup>, V. M. Skachkov<sup>1</sup>, N. A. Sabirzyanov<sup>1</sup>,  
V. M. Ufimtsev<sup>2</sup>, E. M. Lebedeva<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,  
620990 Russia, Yekaterinburg, st. Pervomayskaya, 91*

<sup>2</sup>*Ural Federal University named of the first President of Russia B.N. Yeltsin,  
620002 Russia, Yekaterinburg, st. Mira, 19*

The results of an experimental study of the effect of calcium-containing reagents on the process of high-temperature autoclave extraction of alumina from red muds obtained from Timan deposit bauxites by the parallel Bayer-sintering method are presented. The phase composition of products is determined by XRD and EDXR methods. Increased extraction of alumina from red mud when used the surface-carbonized lime in the process is shown.

*Keywords:* red mud, processing, leaching, calcium oxide

### REFERENCES

1. Sabirzyanov N.A., Yatsenko S.P. Hydrochemical methods of complex processing of bauxite. [*Gidrokhimicheskiye sposoby kompleksnoy pererabotki boksita*]. Yekaterinburg: IKHTT UrO RAN, 2006. 384 p. [In Rus.].
2. Bibanayeva S.A., Sabirzyanov N.A., Koryukov V.N., Ufimtsev V.M., Abakumov S.A. Technology of lime production and its use in the production of alumina. [*Tekhnologiya polucheniya izvesti i ispol'zovaniye yeye pri proizvodstve glinozema*] // Yestestvennyye i tekhnicheskiye nauki. 2014. № 5(73). P. 164–170. [In Rus.].
3. Bibanayeva S.A., Sabirzyanov N.A., Koryukov V.N. The effect of calcium-containing reagents on the leaching of bauxites by the Bayer method. [*Vliyaniye kal'tsiysoderzhashchikh reagentov na vyshchelachivaniye boksitov po sposobu Bayyera*] // Fiziko-khimicheskiye aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov. Mezhdvuzovskiy sbornik nauchnykh trudov. Tver'. 2017. P. 94–98. [In Rus.].
4. Reagents. Calcium oxide. Technical conditions: GOST 8677-76. In exchange for GOS 8677-66; Enter. 30.06.1977.
5. Pat. 2287496 Russian Federation, IPC C04B2/10, F27B21/00. Method of obtaining lime and installation for its implementation / Ufimtsev V.M.; applicant and patent holder of the Ural State Technical University-UPI. № 2005112824/03; claimed. 27.04.2005; publ. 20.11.2006. Bul. № 32. 10 p.