

Разложение бемит-каолинитовых бокситов соляной кислотой с применением предварительного обжига

Д. В. Валеев, Ю. А. Лайнер, А. Б. Михайлова, С. В. Куцев,
Т. Ю. Коломиец, В. Ф. Шамрай

Исследован процесс вскрытия бемит-каолинитового боксита Североонежского месторождения соляной кислотой, а также процессы, протекающие при его обжиге на воздухе. Определены температуры основных фазовых превращений. Выявлено влияние температуры и времени обжига на скорость дегидратации боксита. Показано, что предварительный обжиг способствует увеличению степени извлечения алюминия в раствор до 88,7 %. Исследовано влияние отношения Т:Ж на концентрацию и степень извлечения алюминия. Полученные результаты позволяют синтезировать смешанные коагулянты нового поколения (гидроксохлориды алюминия и железа) с модулем основности 1/3.

Ключевые слова: бемит, каолинит, гиббсит, гетит, гематит, соляная кислота, предварительный обжиг, коагулянт, гидроксохлорид алюминия, гидроксохлорид железа.

Введение

С момента своего создания и до настоящего времени российская алюминиевая промышленность испытывает дефицит высококачественного природного сырья. На территории РФ практически отсутствуют месторождения байеровских бокситов, являющихся главным ресурсом для получения глинозема за рубежом. Поставки импортного сырья (бокситов и глинозема) становятся малорентабельными из-за повышения транспортных издержек и наметившегося мирового дефицита на рынке высококачественных бокситов.

В то же время Россия располагает огромными запасами низкосортных и нетрадиционных для глиноземной отрасли алюминиевых руд [1], к числу которых можно отнести высококремнистые бокситы, каолины и золы ТЭС, запасы которых насчитывают сотни миллионов тонн и могут служить эффективной сырьевой базой. Исследования в этом направлении сейчас крайне актуальны и активно развиваются в таких странах с развитой алюминиевой промышленностью, как Канада [2, 3] и Китай [4].

Применение кислотных способов обработки открывает широкие возможности рациональной комплексной переработки нетрадиционного сырья с

получением глинозема, редких и редкоземельных металлов, строительных материалов на основе оксида кремния, а также высокоэффективных смешанных коагулянтов нового поколения.

Цель данной работы — разработка эффективного солянокислотного способа переработки бемит-каолинитового боксита применительно к имеющемуся у нас в стране сырью.

Для этого необходимо: изучение фазовых превращений оксидов и гидроксидов алюминия и железа, протекающих в процессе обжига боксита, исследование их влияния на вскрытие соляной кислотой обожженного продукта; получение растворов с высоким содержанием алюминия и железа, которые могут быть использованы для получения высокоэффективных смешанных коагулянтов, применяемых в очистке питьевых и сточных вод.

Методика эксперимента

В качестве исходных продуктов для проведения исследований по солянокислотному разложению были выбраны две пробы бемит-каолинитового боксита Североонежского месторождения, измельченные до крупности 0,1 мм: исходная проба и проба, обожженная при температуре 700 °С. Обжиг боксита

проводили в муфельной электропечи НТС 03/18/3N/PE (Nabertherm, Германия) в открытых корундовых тиглях, время нагрева до 560–750 °С 30 минут, масса навески 10 г, время выдержки — 3,5 ч. Выщелачивание проводили в стеклянной круглодонной колбе, установленной в колбонагреватель. Боксит растворяли соляной кислотой с концентрацией 20 % при механическом перемешивании и температуре 110 °С в течение 1–5 ч. После выщелачивания раствор отделяли от твердого остатка (кека) на вакуум-фильтре. Кек промывали дистиллированной водой, затем сушили при 110 °С в сушильном шкафу в течение 2 ч. Полученные растворы, промывные воды и кеки анализировали на содержание Al, Fe, Si, Cr. Рентгенофазовый анализ образцов был выполнен по данным, полученным на дифрактометре Ultima IV (Rigaku, Япония). Изменение фазового состава боксита при нагревании было изучено с использованием дифрактометра XRD-6000 (Shimadzu, Япония) с высокотемпературной приставкой. Рентгенограммы были сняты при температурах 300 и 560 °С. Химический анализ осуществляли фотометрическим методом с использованием спектрофотометра КФК-3 (ЗОМЗ, Россия), гравиметрическим, титриметрическим и рентгеноспектральным методом на рентгенофлуоресцентном волновом последовательном спектрометре MagiX PRO (PANalytical, Голландия).

Для определения изменения массы боксита и температуры фазовых превращений минералов, входящих в боксит, использовали синхронный термоанализатор STA 409 Luxx (Netzsch, Германия).

Результаты и их обсуждение

По данным рентгенофазового анализа (рис. 2а), основными минералами, входящими в состав Североонежского боксита являются, масс. %: бемит $\text{AlO}(\text{OH})$ — ~ 50, каолинит $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ — ~ 27, гиббсит $\text{Al}(\text{OH})_3$ — ~ 9, гематит Fe_2O_3 — ~ 4, гетит FeOOH — ~ 5, анатаз TiO_2 — ~ 3. Химический состав боксита следующий, масс. %: Al_2O_3 — 50, SiO_2 — 20,0, Fe_2O_3 — 7,94, TiO_2 — 2,94, CaO — 0,88, Cr_2O_3 — 0,86, MgO — 0,52, потери при прокаливании — 16,86. Этот боксит относится к трудноскрываемым высококремнистым бокситам, что связано с присутствием в нем трудноскрываемых минералов в большом количестве.

Вскрытие боксита осуществляли соляной кислотой при температуре 110 °С и Т:Ж = 1:6. Взаимодействие с соляной кислотой входящих в состав боксита минералов можно описать следующими реакциями:

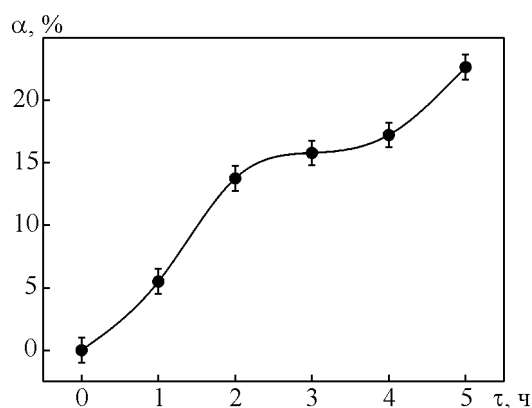
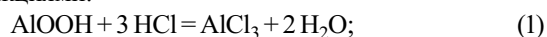
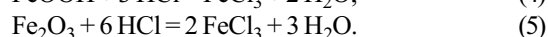
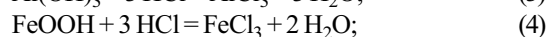
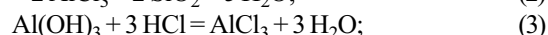
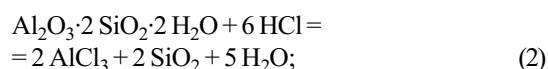


Рис. 1. Зависимость степени извлечения алюминия (α) из необоженного боксита от продолжительности выщелачивания

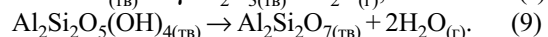
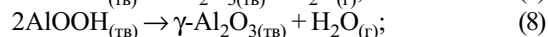
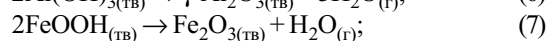
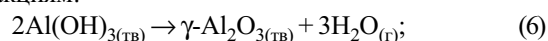


В результате выщелачивания в раствор переходят Al и Fe, но степень извлечения алюминия очень низкая и не превышает 23 % (рис. 1). Полученный при этом раствор имеет следующий химический состав, масс. %: Al — 0,9, Fe — 0,64, Cr — 0,03, Si — 0,0004.

Из рис. 1 видно, что растворение боксита во времени происходит неравномерно, так в первые два часа растворение идёт наиболее интенсивно за счет полного растворения легкоскрываемых в соляной кислоте минералов — гиббсита, гетита и гематита. Каолинит и бемит при этом растворяются незначительно, что подтверждается данными рентгенофазового анализа (рис. 2б).

В связи с тем, что степень извлечения алюминия в раствор при обработке исходного боксита кислотой очень мала, для её увеличения был проведён предварительный обжиг боксита, позволяющий перевести трудноскрываемые бемит и каолинит в кислоторастворимые формы — $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, соответственно [5].

Вода, находящаяся в рассматриваемых минералах боксита, является конституционной, то есть входит в их состав в виде ионов. При термической обработке боксита происходит их дегидратация, температура которой разных минералов отличается. Процесс дегидратации, вероятно, протекает по следующим реакциям:



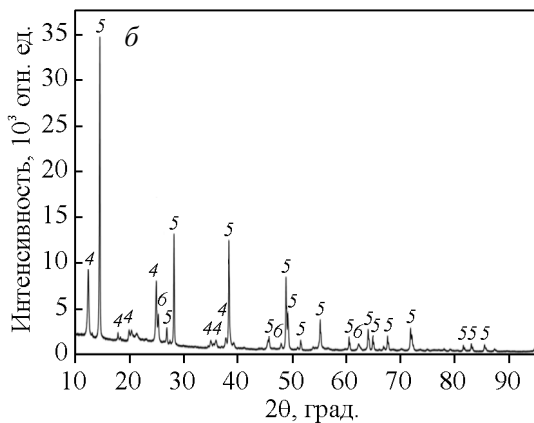
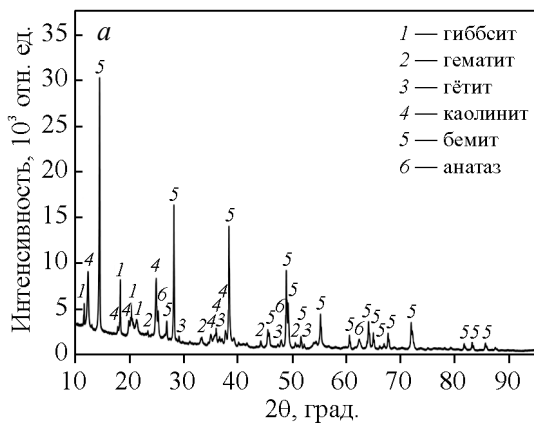


Рис. 2. Рентгенограмма: *a* — исходного боксита, *б* — твердого остатка после выщелачивания в течение 2 ч.

Для определения вероятности и последовательности этих реакций был проведен термодинамический анализ, результаты которого представлены на рис. 3. Изменение свободной энергии Гиббса (ΔG) в зависимости от температуры указывает на возможность протекания всех рассматриваемых реакций при температурах выше 598 К. Наибольшей вероятностью обладает реакция разложения $\text{Al}(\text{OH})_3$ с образованием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (6). Протекание реакций (7) – (9) практически равновероятно.

Для определения температур дегидратации и связанных с ней фазовых переходов была снята термограмма на исходном боксите в условиях линейного нагрева до 1300 °С в атмосфере воздуха (рис. 4). На ней присутствуют два четких эндотермических пика при температурах 260 – 300 °С и 500 – 560 °С. При этих температурах происходит значительная потеря массы, соответствующая удалению химически связанной воды, входящей в состав гиббсита, гётита, бемита и каолинита. Незначительный пик при 110 – 140 °С соответствует удалению адсорбированной воды.

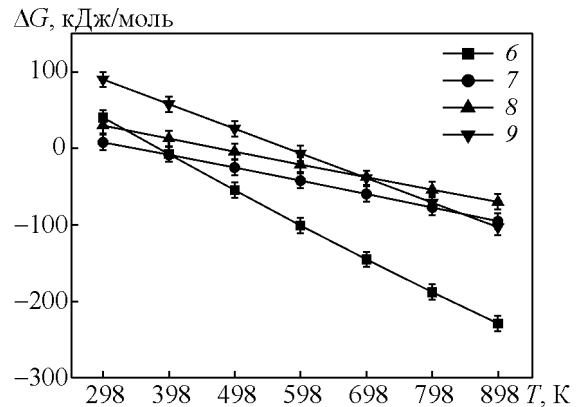


Рис. 3. Изменение свободной энергии Гиббса (ΔG) в зависимости от температуры: 6 – 9 – реакции (6) – (9), соответственно.

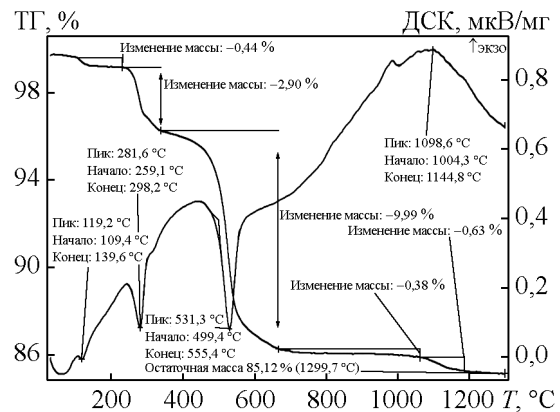


Рис. 4. Температурная зависимость изменения массы (ТГ) и кривая дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) исходного боксита.

Для определения фазового состава образцов, обожженных при температурах 300 и 560 °С, соответствующих эндотермическим пикам, были сняты рентгенограммы, представленные на рис. 5. На рентгенограмме боксита, обожженного при 300 °С (рис. 5*б*) отсутствуют пики гиббсита и гётита, но появляются рефлексы гематита Fe_2O_3 и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Рентгенограмма, соответствующая эндотермическому пику при 560 °С (рис. 5*в*), характеризуется отсутствием пиков бемита и каолинита. В этом образце содержится только гематит, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (кроме анатаза, изменение которого не происходит). Отсюда следует, что дегидратация боксита проходит в 2 стадии. На первой стадии (300 °С) удаляется конституционная вода в виде ионов OH^- из гиббсита и гётита по реакциям (6) и (7), а на второй (560 °С) — из бемита и каолинита с образованием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и неупорядоченного метакаолинита $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ по реакциям (8) и (9).

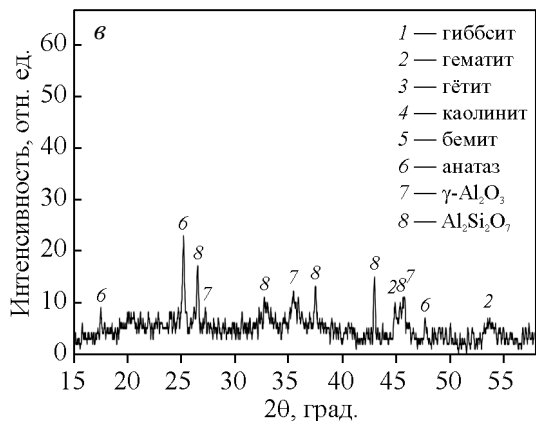
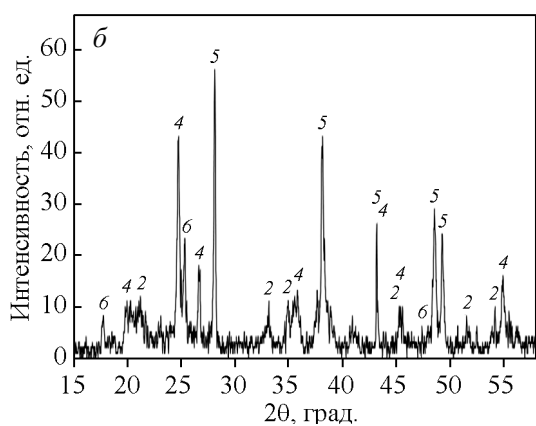
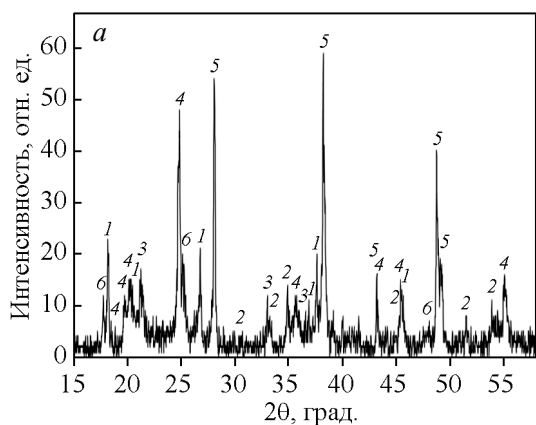


Рис. 5. Рентгенограммы: а — исходного боксита, б, в — бокситов, обожженных при 300 и 560 °С, соответственно.

[6]. На первой стадии происходит потеря ~3% воды, на второй потеря значительно больше (~10%). Это связано с тем, что на второй стадии дегидратации подвергается бемит, количество которого самое большое в боксите.

Дальнейший нагрев боксита до 1300 °С приводит к уменьшению массы всего на 1%. Общая потеря массы при этом составляет 14,5% от исходной массы

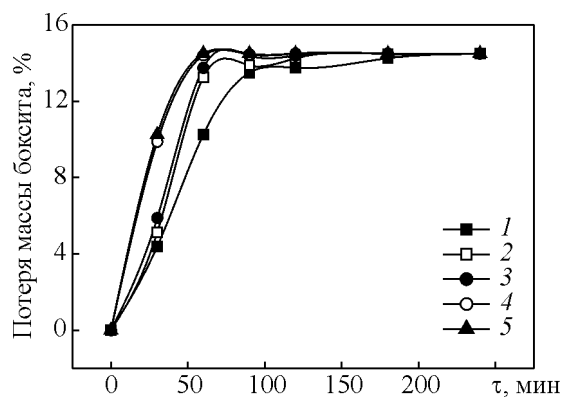


Рис. 6. Зависимость потери массы боксита от температуры и времени выдержки, °С: 1 — 560, 2 — 600, 3 — 650, 4 — 700, 5 — 750.

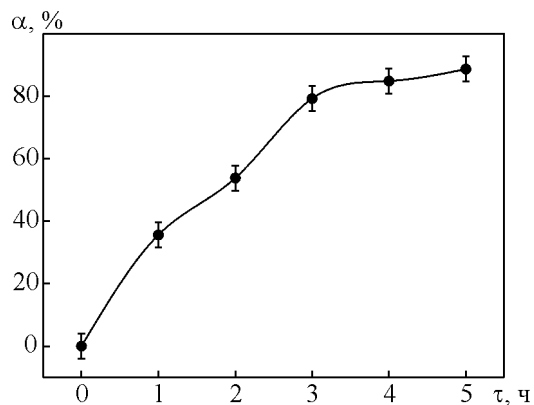


Рис. 7. Зависимость степени извлечения Al (α) из обожженного боксита от продолжительности выщелачивания.

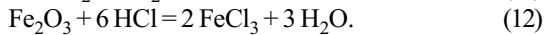
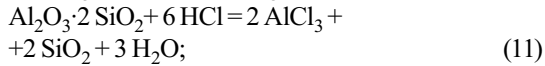
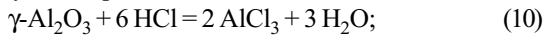
боксита. Следует отметить, что обжиг при температуре выше 700 °С нецелесообразен, так как при этом образуется муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ [7], нерастворимый в соляной кислоте.

Скорость дегидратации существенно зависит от температуры и продолжительности обжига. По потере массы боксита судили о влиянии температуры и продолжительности обжига на скорость дегидратации. Полученные результаты представлены на рис. 6. Как видно из рис. 6, для полного удаления конституционной воды необходима выдержка от 30 мин при 700 °С до 3 ч при 560 °С. Повышение нагрева до 750 °С не приводит к существенному увеличению скорости дегидратации. Максимальное количество удаленной воды составляет 14,5% от общей массы боксита. На основании полученных данных оптимальными параметрами обжига — температура 700 °С и выдержка 30 мин.

Таким образом, после обжига боксита в оптимальных условиях его фазовый состав будет следу-

ющий: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ — основная фаза, метакаолинит $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, гематит Fe_2O_3 и незначительное количество анатаза TiO_2 .

Обоженный боксит выщелачивали 20 % соляной кислотой в тех же условиях, что и исходный. Его взаимодействие с соляной кислотой проходит по следующим реакциям:



По результатам этих экспериментов определяли степень извлечения алюминия в раствор в зависимости от продолжительности выщелачивания (рис. 7)

Из представленных на рис. 7 данных видно, что за 4 ч выщелачивания обоженного боксита достигается степень извлечения Al в раствор > 85 %, что значительно превышает степень извлечения Al из исходного боксита (~ 23 %). Увеличение продолжительности выщелачивания до 5 ч не приводит к существенному повышению степени извлечения Al (89 %). Растворы, полученные при этом, имели следующий химический состав, масс. %: Al — 3,51, Fe — 0,77, Cr — 0,04, Si — 0,0004.

Для определения оптимального отношения Т:Ж при выщелачивании были проведены эксперименты с различными стехиометрически необходимыми количествами (СНК) соляной кислоты (табл. 1). В результате было установлено, что при СНК HCl = 65 % из раствора выпадает гематит, растворы с которым плохо фильтруются. При этом степень извлечения алюминия падает до 75 %, что связано с недостатком HCl, необходимой для полного вскрытия боксита по реакциям (10) – (12). Поэтому оптимальным будет Т:Ж = 1:4,5, при котором достигается степень извлечения Al в раствор ~ 80 %, а растворы имеют следующий состав, масс. %: Al — 4,91; Fe — 1,14; Cr — 0,05; Si — 0,0015. Кроме того, выщелачивание при недостатке СНК HCl (75 %) позволяет получать гидроксохлорид алюминия и железа с модулем основности 1/3 по реакциям:

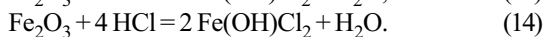


Таблица 1

Показатели степени извлечения и концентрации Al при разных соотношениях Т:Ж и продолжительности выщелачивания 5 ч

СНК HCl, %	Соотношение Т:Ж	Содержание Al, масс. %	Степень извлечения Al в раствор, %
100	1:6	3,51	88,7
85	1:5	4,17	83,81
75	1:4,5	4,91	80,47
65	1:4	5,11	75,9

Данные соединения относятся к смешанным коагулянтам нового поколения, которые обладают лучшими коагулирующими способностями и могут применяться для очистки питьевых и сточных вод [8, 9].

Выводы

1. Установлено, что проведение предварительного обжига североонежского боксита при 700 °С в течение 0,5 ч приводит к существенному увеличению степени извлечения алюминия в раствор (85 %) при выщелачивании в HCl по сравнению степени извлечения для необоженного боксита (23 %).

2. Показано, что увеличение степени извлечения алюминия вызвано изменением фазового состава боксита при обжиге.

3. Изменение фазового состава боксита происходит в результате дегидратации входящих в него труднорастворимых минералов, которая протекает в 2 стадии (при 260 – 300 °С и при 500 – 560 °С), в результате чего образуются растворимые в HCl фазы — $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и метакаолинит.

4. Установлено, что при выщелачивании обоженного боксита соляной кислотой (20 %) при 110 °С и Т:Ж = 1:4,5, можно получать гидроксохлорид алюминия и железа с модулем основности 1/3 и с концентрацией Al ~ 5%, который является смешанным коагулянтом нового поколения и может применяться при очистке питьевых и сточных вод с большой эффективностью.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (договор № 1315 ГУ/2014).

Литература

1. Сусс А.Г., Дамаскин А.А., Сенюта А.С., Паромова И.В., Панов А.В. Особенности поведения различных Al–Si минералов при соляно-кислотном вскрытии небокситового сырья сибиря, 31-й Международная конференция ICSOBA, Красноярск 4 – 6 сентября 2013 г., Красноярск: Версо, 2013, с. 433 – 438.
2. URL: <http://www.orbitaluminae.com/> (дата обращения: 11.11.2014)
3. Bazin C., El-Ouassiti K., Ouellet V. Sequential leaching for the recovery of alumina from a Canadian clay. Hydrometallurgy, 2007, no. 88, p. 196 – 201.
4. Wu Cheng-you, Yu Hong-fa, Zhang Hui-fang. Extraction of aluminum by pressure acid-leaching method from coal fly ash. Transactions of. Nonferrous Metals Society of China, 2012, no. 22, p. 2282 – 2288.

5. Кузнецов В.П., Волова М.Л., Лифиренко В.Е. Обогащение бокситов. М.: Недра, 1978, 277 с.
6. Бетехтин А.Г. Курс минералогии. М.: КДУ, 2010, 736 с.
7. Запольский А.К., Баран А.А. Коагулянты и флокулянты в процессе очистки воды: Свойства. Получение. Применение. Ленинград, Химия, 1987, 208 с.
8. Тужилин А.С., Лайнер Ю.А., Суrowa Л.М. Физико-химические свойства гидроксидов алюминия различной основности. Известия ВУЗОВ. Цветная металлургия, 2007, № 2, с. 18 – 23.
9. Беляк А.А., Жаворонкова В.И., Смирнов А.Д., Лайнер Ю.А., Мильков Г.А. Изучение коагулирующей способности новых алюминийсодержащих коагулянтов для очистки природных вод. Водоснабжение и санитарная техника, 2013, № 5, с. 32 – 36.
3. Bazin. C., El-Ouassiti K., Ouellet V. Sequential leaching for the recovery of alumina from a Canadian clay, Hydrometallurgy, 2007, no. 88, pp. 196 – 201.
4. Wu Cheng-you, Yu Hong-fa, Zhang Hui-fang. Extraction of aluminum by pressure acid-leaching method from coal fly ash. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, no. 22, pp. 2282 – 2288.
5. Kuznetsov B.N., Volova M.L., Lifirenko C.E. *Obo-gashhenie boksitov* [Treatment of bauxite]. Moscow, Nedra Publ., 1978, 277 p.
6. Betekhtin A.G. *Kurs mineralogii* [Course in Mineralogy]. Moscow, KDU Publ., 2010, 736 p.
7. Zapolsky A.K., Baran, A.A. *Koaguljanty i flokuljanty v processe ochistki vody: Svojstva. Poluchenie. Primenenie*. [Coagulants and flocculants in water treatment process: Properties. Reception. Application.]. Leningrad, Chemistry Publ., 1987, 208 p.
8. Tuzhilin A.S., Lainer Yu.A., Surova L.M. Fiziko-himicheskie svojstva gidroksidov aljuminija razlichnoj osnovnosti [Physico-chemical properties of aluminium chlorohydrate various basicity]. *Izvestija VUZOV. Cvetnaja metallurgija — Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 2007, no. 2, pp. 18 – 23.
9. Belyak A.A., Zhavoronkova V.I., Smirnov A.D., Lainer Yu.A., Milkov G.A. Izuchenie koagulirujushhej sposobnosti novyh aljuminijisoderzhashhih koaguljantov dlja ochistki prirodnyh vod [Studying the coagulating ability of new aluminum-coagulants for water purification]. *Vodosnab-zhenie i sanitarnaja tehnika — Water supply and sanitary technique*, 2013, no. 5, pp. 32 – 36.

References

1. Suss A.G., Damaskin A.A., Senjuta A.S., Paromova I.V., Panov A.V. *Osobennosti povedenija razlichnyh Al-Si mineralov pri soljano-kislotnom vskrytii neobksitovogo syr'ja sibirj* [Features of behavior of various Al-Si minerals in hydrochloric acid decomposition non-bauxite raw from Siberia]. The 31st International Conference ICSOBA, Krasnoyarsk 4–6 of September 2013, Krasnoyarsk, Verso Publ., 2013, pp. 433 – 438.
2. URL: <http://www.orbitealuminiae.com/> (date of access: 11.11.2014)

Статья поступила в редакцию 9.12.2014 г.

Валеев Дмитрий Вадимович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (119991, Москва, Ленинский пр. 49), аспирант, специализируется в области комплексной переработки алюминийсодержащего сырья. E-mail: dmvaleev@yandex.ru.

Лайнер Юрий Абрамович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (119991, Москва, Ленинский пр. 49), доктор технических наук, заведующий лабораторией. Специалист в области комплексной переработки алюминийсодержащего сырья. E-mail: lainer4@yandex.ru.

Михайлова Александра Борисовна — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (119991, Москва, Ленинский пр. 49), кандидат технических наук, старший научный сотрудник, специалист в области кристаллоструктурных исследований и фазового анализа магнитных, сверхпроводящих, керамических материалов и сплавов. E-mail: Sasham1@mail.ru.

Куцев Сергей Владимирович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (119991, Москва, Ленинский пр. 49), кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, специалист в области термического анализа, адсорбционно-структурного анализа дисперсионного анализа и ИК-спектроскопии неорганических материалов. E-mail: kutsev@yandex.ru.

Коломиец Тимофей Юрьевич — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (119991, Москва, Ленинский пр. 49), младший научный сотрудник, специалист в области РФА и новых технологий керамики. E-mail: Kolomiets.Timofey@gmail.com.

Шамрай Владимир Федорович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (119991, Москва, Ленинский пр. 49), доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией, специалист в области кристаллохимии магнитных, сверхпроводящих, керамических материалов и сплавов. E-mail: Shamray@imet.ac.ru.

Decomposition of boehmite-kaolin bauxites by hydrochloric acid using preliminary calcination

**D. V. Valeev, Yu. A. Lainer, A. B. Mikhailova, S. V. Kutsev,
T. Yu. Kolomiets, V. F. Shamrai**

The process of dissolution the boehmite-kaolinite bauxite of Severoonezhsk bauxite deposit with hydrochloric acid, and the processes taking place at calcinations in the air were investigated in the following paper. Dehydration has been studied and the main temperature phase transformations were identified. Temperature and time of calcination influence on bauxite dehydration speed were determined. It is shown, that the preliminary calcination increases the degree of extraction of alumina into solution up to 85 %. The effect of solid/liquid (S/L) ratio on concentration and the degree of alumina extraction was evaluated. The obtained results allow to synthesize new generation mixed coagulants (hydroxochloride of aluminum and iron) with basicity module 1/3.

Keywords: boehmite, kaolinite, gibbsite, goethite, hematite, hydrochloric acid, precalcination, coagulant, aluminum hydroxochloride, ferric hydroxochloride.

Valeev Dmitry — Baikov Institute of Metallurgy and Materials Sciences RAS (Russia, 119991, Moscow, Leninskiy av., 49), post-graduate student, specialist in complex recycling of aluminium containing raw materials. E-mail: dmvaleev@yandex.ru.

Lainer Yuri — Baikov Institute of Metallurgy and Materials Sciences RAS (Russia, 119991, Moscow, Leninskiy av., 49), DrSci (Eng), professor, head of laboratory, expert in complex recycling of aluminium containing raw materials. E-mail: lainer4@yandex.ru.

Mikhailova Alexandra — Baikov Institute of Metallurgy and Materials Sciences RAS (Russia, 119991, Moscow, Leninskiy av., 49), PhD, senior researcher, expert in crystal research and phase analysis of magnetic, superconducting, ceramic materials and alloys. E-mail: Sasham1@mail.ru.

Kutsev Sergey — Baikov Institute of Metallurgy and Materials Sciences RAS (Russia, 119991, Moscow, Leninskiy av., 49), PhD, leading researcher, expert in thermal analysis, adsorption-structural analysis, dispersal analysis and IR spectroscopy of inorganic materials. E-mail: kutsev@yandex.ru.

Kolomiets Timofey — Baikov Institute of Metallurgy and Materials Sciences RAS, junior researcher, specialist in XRF and new technologies of ceramics. E-mail: Kolomiets.Timofey@gmail.com.

Shamrai Vladimir — Baikov Institute of Metallurgy and Materials Sciences RAS (Russia, 119991, Moscow, Leninskiy av., 49), DrSci (Eng), professor, head of laboratory, expert in crystal chemistry of magnetic, superconducting, ceramic materials and alloys. E-mail: Shamray@imet.ac.ru.