

Д. Т. Н. И. Д. Кашеев¹, К. Т. Н. К. Г. Земляной¹ (✉), А. В. Доронин²

¹ ФГБОУ ВО «Уральский федеральный университет»,
г. Екатеринбург, Россия

² ООО «Гидрохромиум», г. Екатеринбург, Россия

УДК 661.862.2-492:[666.321:669.243.72

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТЫХ ПОРОШКОВ Al_2O_3 НА ОСНОВЕ СЫРЬЯ УРАЛЬСКОГО РЕГИОНА

Настоящая статья посвящена комплексному использованию техногенного и природного глиноземистого сырья с целью извлечения ценных компонентов при одновременном решении экологических проблем. Проведен анализ процесса гранулирования каолина Уральского региона с добавлением водного раствора серной кислоты и последующим обжигом гранул. Рассмотрено сернокислотное выщелачивание каолинсодержащего сырья при разных концентрациях кислоты и длительности получения осадка. Проведена аттестация полученных порошков гидроксида алюминия.

Ключевые слова: каолин, метакаолин, гидроксид алюминия, серная кислота, выщелачивание, осаждение.

В современных условиях реализация концепции «инновации для экономического развития — IFED» все сильнее связана с проблемами комплексной безотходной переработки природных ресурсов и вовлечения многотоннажных промышленных отходов в экологически чистые безотходные инновационные технологии. Одним из перспективных направлений инновационного процесса является полная переработка промышленных отходов в рамках региональных хозяйственных комплексов [1–3]. Цель работы — определение оптимальных параметров подготовки каолинитсодержащих отходов промышленности для последующего гидрохимического разделения оксидов.

В последние годы как в РФ, так и за рубежом проявляется большой интерес к переработке алюминийсодержащего сырья кислотными способами, так как они позволяют уже в начале технологического процесса относительно просто осуществить отделение Al_2O_3 от кремнезема, а также получить специальные виды глиноземсодержащего сырья для керамической, электро-технической и металлургической промышленности [4]. Этот метод обеспечивает комплексную безотходную переработку сырья и может оказаться экологически выгодным при переработке низкосортного сырья.

Известны исследования по разработке способов получения сульфата алюминия из каолинов и глин [5, 6]. Сущность большинства способов сводится к обжигу сырья при 750–850 °С и выщелачиванию обожженного продукта раствором серной кислоты при температуре кипения пульпы. Пульпу разбавляют и фильтруют. Раствор упаривают и кристаллизуют готовый сульфат алюминия. Недостаток этого способа заключается в необходимости измельчать глинистое сырье перед обжигом. В процессе обжига образуется много пыли, удаляющейся с дымовыми газами. При высоких температурах обжига может образовываться труднорастворимое в серной кислоте соединение — муллит, что приводит к потере глинозема с нерастворимым кеком.

В настоящей работе предлагается метод постадийной сульфатизации каолинов, заключающийся в спекании гранул с частью серной кислоты с последующим их проточным выщелачиванием остатками кислоты [7–9]. Постадийная сульфатизация позволяет уменьшить запыленность производственных помещений и пылеунос при обжиге, значительно снизить потери кислоты при спекании. Прочные пористые спеки получают в процессе выщелачивания проточным методом в аппаратах непрерывного действия с высоким извлечением Al_2O_3 . Таким образом, эффективно решается одна из наиболее трудных задач — отделение алюмосодержащего раствора от шлама.

Разложение обожженного каолина осуществляется раствором серной кислоты разной концентрации. Г. М. Бунич, Е. И. Хазанов считают оптимальной концентрацией серной кислоты 70 %



К. Г. Земляной

E-mail: kir77766617@yandex.ru

[10], В. М. Кузнецов [11] — 48 %. Авторы статьи [12] пришли к выводу, что концентрация серной кислоты не влияет на извлечение Al_2O_3 из руды. При исследовании разложения украинских глин растворами серной кислоты концентрацией от 10 до 50 % И. Е. Ададуров [13] установил, что с увеличением концентрации кислоты степень извлечения алюминия повышается от 80 до 100 %. Энергия активации (67,4 кДж/моль) сульфатизации, полученная авторами для каолинов Челябинской области, соответствует результатам, полученным в других исследовательских работах. С точки зрения промышленного производства противоточное выщелачивание уплотненного слоя метакаолина является альтернативой однопоточному выщелачиванию тонкодисперсного каолина. Поэтому было исследовано влияние дисперсности гранул (диаметром от 1 до 15 мм) на процесс выщелачивания при тех же параметрах, что и в исследованиях с тонкодисперсным метакаолином [14].

На извлечение компонентов в основном влияют концентрация и объем кислоты, а также отношение твердое : жидкое в процессе выщелачивания. При малых концентрациях и объеме кислоты степень извлечения компонентов низкая, а при повышенных монотонно возрастает. Это объясняется тем, что при малых концентрациях и объеме кислота не полностью растворяет и смачивает целевые компоненты.

В результате анализа имеющихся литературных и практических данных была предложена следующая поэтапная схема процесса сернокислотного выщелачивания каолинсодержащих продуктов:

- удаление влаги — сушка исходного сырья при 110 °С;
- помол в шаровой мельнице до полного прохода через сито с размером ячейки 0,063 мм;
- гранулирование измельченного сырья с введением водного раствора H_2SO_4 до размера гранул 10–15 мм;
- обжиг гранул при 650–800 °С;
- сернокислотное выщелачивание сырья по реакции $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
- фильтрация растворов и промывание осадка;
- сушка и термообработка полученного осадка.

В качестве исходного сырья в работе использовали кварц-каолиновую смесь Полетаевского месторождения, дистиллированную воду (ГОСТ 6709–72) и техническую серную кислоту (ГОСТ 2184–2013). Химический состав каолинитсодержащего материала, мас. %: Al_2O_3 19,8, SiO_2 67,3, Fe_2O_3 0,86, TiO_2 0,43, CaO 0,56, MgO 0,4, R_2O 3,05; $\Delta m_{\text{прж}}$ 6,91.

Химический состав исследуемых проб определяли эмиссионным спектральным методом анализа с индуктивно-связанной плазмой на приборе Optima 4300 DV фирмы Perkin Elmer, США. Фазовый состав и параметры кристалли-

ческой решетки образцов определяли рентгенофазовым методом (РФА). Съемку рентгенограмм порошкообразных образцов проводили на дифрактометре с вращающимся анодом Miniflex 600 (Cu K_α -излучение, $\lambda = 1,541862 \text{ \AA}$, интервал съемки 3,00–90,00 град, шаг сканирования 0,02 град) Rigaku – Carl Zeiss (Япония) с программами управления и сбора данных MiniFlex Guidance и пакетом обработки данных PDXL Basic. Идентификацию дифракционных максимумов проводили с использованием банка данных JSPDS, полуколичественную оценку содержания фаз — с использованием корундового числа RIR (Reference Intensity Ratio).

Подготовка каолинсодержащего продукта к процессу кислого выщелачивания включала:

- получение водного раствора H_2SO_4 концентрацией 7–15 %;
- гранулирование сырья на связке из разбавленных растворов H_2SO_4 на тарельчатом грануляторе. Предварительная обработка серной кислотой при гранулировании заключалась в предварительном взаимодействии кислоты с глинистыми минералами и облегчении их разложения в процессе термообработки;
- классификацию полученных гранул на фракции 10–15, мельче 10 и крупнее 15 мм. Гранулы размерами 10–15 мм являются оптимальными для процесса мокрого выщелачивания. Фракция мельче 10 мм возвращается в процесс гранулирования в качестве затравки, фракция крупнее 15 мм разрушается и повторно возвращается в процесс гранулирования;
- термообработку гранул при 350–800 °С для разрушения кристаллической решетки глинистых минералов.

Результаты фазового анализа термообработанных продуктов приведены в таблице. Предварительная обработка раствором кислоты позволяет снизить количество первичных алюмосодержащих фаз после термообработки при 700 °С и увеличить выход метакаолинита, имеющего скрытокристаллическое, почти аморфное строение.

Сернокислотное выщелачивание сырья проводили по вышеприведенной реакции кислотного выщелачивания при соотношении жидкое : твердое = 1 : 1 ÷ 1 : 3, концентрации выщелачивающих растворов серной кислоты 15–40 %, температуре выщелачивания 30–80 °С и длительности выщелачивания τ 10–150 мин. После выщелачивания пробу охлаждали, фильтровали с трехкратной промывкой осадка и отправляли на сушку. Типичные результаты выщелачивания представлены ниже:

Раствор H_2SO_4 , мас. %	100	50	30	30	25	15	25	25	25
τ , мин.....	60	60	60	60	60	60	40	50	120
Содержание кека,									
мас. %.....	9,0	8,8	9,6	8,4	8,4	8,8	10,2	10,0	8,6

Наиболее эффективно выщелачивание при введении в смесь метакаолинита (состав № 3, см.

Фазовый состав гранулированных образцов до и после термообработки

Состав	Состав	Фаза	Содержание фазы, мас. %
Образцы до термообработки			
№ 1	Продукт исходный (сырой)	Каолинит	31,0
		Кварц, SiO ₂	43,00
		Микроклин	3,00
		Мусковит	23,00
Образцы после термообработки при 350 / 700 °C			
№ 2	Продукт + 7 %-ная H ₂ SO ₄	Каолинит	31,0 / –
		Мусковит	22,0 / –
		α-SiO ₂	1,0 / –
		Сульфат алюминия	– / 15,7
№ 3	Продукт + 10%-ная H ₂ SO ₄	Кварц	42,0 / 42,7
		Каолинит	31,0 / –
		Мусковит	20,0 / –
		α-SiO ₂	1,5 / –
№ 4	Продукт +15 %-ная H ₂ SO ₄	Сульфат алюминия	– / 19,1
		Кварц	43,0 / 44,0
		Каолинит	31,0 / 1,0
		Мусковит	19,0 / 2,0
		α-SiO ₂	1,5 / –
		Сульфат алюминия	– / 13,5
		Кварц	43,0 / 45,0

таблицу), полученного при гранулировании с добавлением 10 %-ного раствора H₂SO₄, но более оптимальным является состав № 4 с добавкой 15 %-ной H₂SO₄ и τ = 50 мин. При увеличении τ до 120 мин осадка остается меньше, но при этом снижается производительность процесса. Типичные результаты химического анализа полученных нерастворенных кеков и растворов показывают, что полностью Al₂O₃ растворить не удается. Состав кека, мас. %: Al₂O₃ 5,2, SiO₂ 91,6. Состав раствора, мг/л: Al₂O₃ 24317,8, CaO 208,4, FeO 293,5, TiO₂ 177,9, K₂O 429,4, MgO 123,7, Na₂O 74,1, SO₃ 139065,4, SiO₂ 15,5.

Из раствора дробным осаждением при различном pH осаждали двухвалентные катионы (Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺), а затем осаждали гидроксид алюминия водным раствором аммиака (pH 3,7–4,5 при 45–60 °С). Одновалентные катионы остаются в растворе и выделяются на последней стадии очистки рабочего раствора. После каждого осаждения раствор фильтруется, осадок

промывается и сушится; далее раствор поступает на следующую стадию осаждения. Осадок гидроксида алюминия промывали и сушили при 110 °С, определяли его химический и фазовый (рис. 1) составы, а также проводили дериватографические исследования для определения температуры дальнейшей термообработки (рис. 2). Химический состав полученного гидроксида алюминия, мас. %: Al₂O₃ 64,6, SiO₂ 0,1, Fe₂O₃ 0,14, R₂O 0,1, RO 0,4, TiO₂ 0,06; Δτ_{прк} 34,4.

Из рис. 1 и 2 видно, что полученный продукт является гидроксидом алюминия в форме гиббсита с содержанием примесей 1,07 мас. % (на прокаленное вещество); в основном это оксиды щелочных металлов и оксид железа (III). Повышенное содержание примесей связано с несовершенством лабораторной системы очистки, которое будет устранено на полупромышленном и промышленном оборудовании. Разложение гидроксида заканчивается к температуре 740 °С, а кристаллизация оксида алюминия происходит выше 1200 °С.

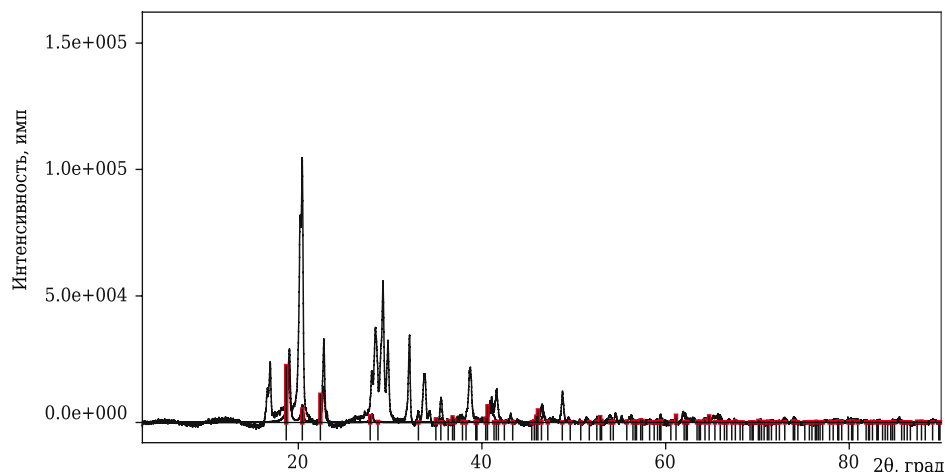


Рис. 1. Рентгенограмма полученного гидроксида алюминия; — гиббсит

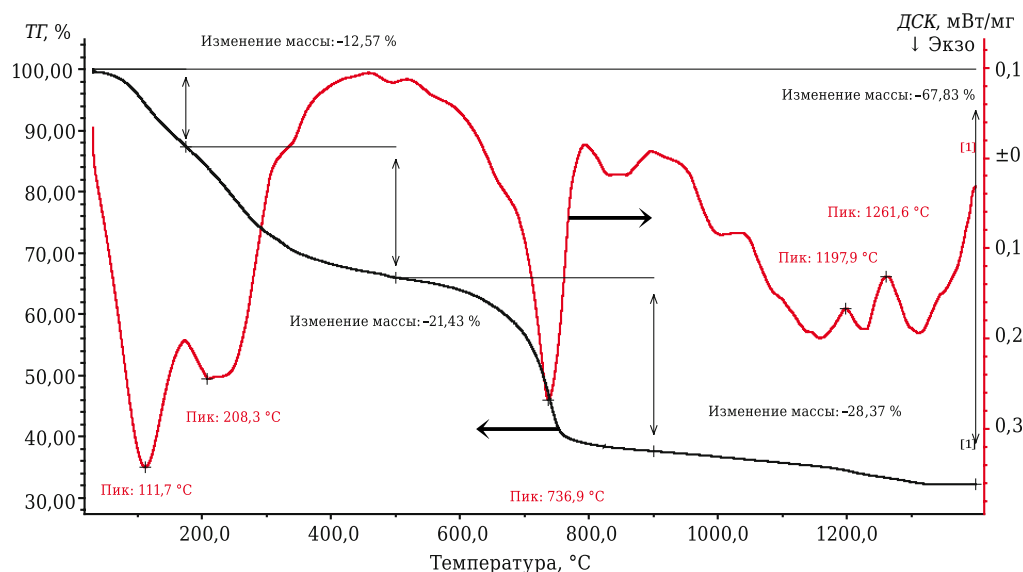


Рис. 2. Дериватограмма гидроксида алюминия, полученного из гидрохимического передела

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность разработки технологии получения чистого гидроксида алюминия на основе сырья Уральского региона — природной кварц-каолиновой смеси. Продукт используется в качестве сырья для получения активных к спеканию

порошков для керамической, электротехнической и металлургической промышленности. Определены химический и фазовый составы, температура разложения синтетического гидроксида, получаемого в гидрохимическом переделе.

Библиографический список

1. **Панов, Д. С.** Изучение комплексной переработки красных шламов с выделением скандиевого концентрата / Д. С. Панов, И. В. Логинова // Наследие В. И. Вернадского. — 2009. — № 9. — С. 253.
2. **Распопов, Д. С.** Восстановление оксидов железа при пирометаллургической переработке красных шламов / Д. С. Распопов, В. П. Корнеев, В. В. Аверин, Д. В. Зиновьев // Новые огнеупоры. — 2013. — № 1. — С. 41–45.
3. **Будон, С. В.** Гидрохимическая переработка красных шламов АО «Алюминий Казахстана» / С. В. Будон, А. Т. Ибрагимов, О. И. Михайлова, В. В. Медведев // Записки Горного института. — 2013. — Т. 202. — С. 44–47.
4. **Kashcheev, I. D.** Acidic methods of alumina production (Review) / I. D. Kashcheev, K. G. Zemlyanoi, K. O. Stepanova // Refract. Ind. Ceram. — 2019. — Vol. 60, № 3. — P. 237–242.
5. **Кащеев, И. Д.** Кислотные способы получения глинозема / И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, К. О. Степанова // Новые огнеупоры. — 2019. — № 6. — С. 3–9.
6. **Пустильник, Г. И.** Кислотные способы переработки низкосортного алюминийсодержащего сырья / Г. И. Пустильник, И. З. Певзнер. — М.: Цветметинформация, 1978. — 53 с.
7. **Кутлер, И. Н.** Комплексный азотнокислотный способ переработки каолиновых глин / И. Н. Кутлер, Х. Р. Исмаилов, Ю. А. Лайнер [и др.] // Металлургия цветных и редких металлов. — М., 1967. — С. 181–187.
8. **Запольский, А. К.** Опыт освоения в опытно-заводских условиях некоторых технологических процессов сернокислотного метода переработки каолинов и глин / А. К. Запольский // Бюл. научно-технического совета по производству глинозема и алюминия (Будапешт). — 1976. — № 3. — С. 153–156.
9. **Гладушко, Л. В.** Разложение каолинов Владимирского месторождения серной кислотой / Л. В. Гладушко, В.

С. Сажин, А. К. Запольский // Хим. пром-сть Украины. — 1967. — № 6. — С. 9–12.

10. **Гладушко, Л. В.** Непрерывный способ получения сульфата алюминия из каолинов // Технология коагулянтов / Л. В. Гладушко, А. К. Запольский, Б. Я. Бобошко. — Л.: Химия, 1974. — С. 79–82.

11. **Бунин, Г. М.** Характеристика и обзор получения глинозема из различных видов сырья / Г. М. Бунин, Е. И. Хазанов // Легкие металлы. — 1932. — № 4. — С. 18–29.

12. **Кузнецов, В. М.** Производство сернокислого глинозема / В. М. Кузнецов. — М.: ОНТИ, 1932. — Приводится по: Позин, М. Е. Технология минеральных солей. Т. 1. — Л.: Химия, 1970. — 659 с.

13. **Плотников, В. А.** Получение глинозема из глин электрохимическим путем / В. А. Плотников, Д. П. Зосимович, И. М. Подорван // Журн. хим. пром-ти. — 1934. — № 10. — С. 50–54.

14. **Ададуров, И. Е.** Растворимость глин Донбасса в серной кислоте и очистка сернокислого глинозема хлорированием (при производстве сернокислого глинозема) / И. Е. Ададуров // Журнал хим. пром-ти. — 1928. — № 17. — С. 941, 942.

15. **Kashcheev, I. D.** Possibility of preparing aluminosilicate fillers based on kaolin and technogenic materials / I. D. Kashcheev, K. G. Zemlyanoi, K. O. Stepanova // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 58, № 5. — P. 566–572.

16. **Кащеев, И. Д.** Возможность получения алюмосиликатных заполнителей на основе каолина и техногенных материалов / И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, К. О. Степанова // Новые огнеупоры. — 2017. — № 10. — С. 31–37. ■

Получено 05.02.20

© И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, А. В. Доронин, 2020 г.