

Исследование известковой каустификации растворов процесса Байера в производстве глинозема

¹*СУЮНДИКОВ Мерхат Мадениевич, к.т.н., профессор, зав. кафедрой, SuyundikovM@mail.ru,

²АБИКЕНОВА Гульнур Каныбековна, к.т.н., начальник НИЦ, agk@aok.enrc.com,

³КРАСНЫХ Иван Андреевич, инженер НИЦ, shamanprav@mail.ru,

¹ДЕЙГРАФ Ирина Эдуардовна, м.т.н., старший преподаватель, irina_shtil@mail.ru,

³СҮЙІНДІК Нұртас Мерхатұлы, студент, nurtas.aristan@gmail.com,

¹Торайгыров университет, Казахстан, Павлодар, ул. Ломова, 64,

²АО «Алюминий Казахстана», Казахстан, Павлодар, промышленная зона Восточная, строение 65,

³Назарбаев Университет, Казахстан, Нур-Султан, пр. Кабанбай батыра, 53,

*автор-корреспондент.

Аннотация. Целью исследования является дополнительная каустификация карбонатных растворов, сохранение щелочного баланса по известковой каустификации технологических растворов ветви Байера в начале процесса в производстве глинозема на АО «Алюминий Казахстана». Выявлено благотворное влияние растворимых сульфатов на процесс каустификации. Полная каустификация сливов «головных» промывателей и фильтратов третьей стадии со 100-процентным извлечением полезных компонентов в осадок становится возможной при большом расходе извести. Показано, что приемлемый избыток извести равен 20% от необходимого стехиометрического количества. Установлены условия проведения каустификации сливов промывателей и фильтрата последней стадии фильтрации красного шлама с извлечением полезных компонентов в осадок.

Ключевые слова: боксит, глинозем, раствор, каустификация, красный шлам, известь, щелочь, осадок, промыватель, слив, фильтрат.

Введение. Павлодарский алюминиевый завод (ПАЗ), который входит в структуру АО «Алюминий Казахстана», был спроектирован для переработки бокситов Торгайского месторождения. По мере выработки запасы торгайских бокситов истощались, ухудшалось их качество и в переработку стали вовлекать бокситы других месторождений: Аятского, Белинского и Красногорского.

На сегодняшний день основную долю шихты на АО «Алюминий Казахстана» при производстве глинозема занимает Красногорский боксит, качество которого постепенно ухудшается. В скором времени ожидается увеличение содержания сидерита (FeCO_3) в данном боксите, что приведет к повышению содержания карбонатной щелочи в технологических растворах. Исходя из проб, отобранных из скважин эксплуатационной разведки, ожидается боксит с содержанием CO_2 более 3% [1, 6].

По существующей технологии производства глинозема Байер-спекание около 50% CO_2 выводится с железистыми песками на начальной стадии процесса без потерь щелочи, далее посредством термической каустификации в цехе спекания происходит переход карбонатной щелочи в каустическую [1, 7, 8, 10].

При выщелачивании боксита происходят декаустификация части каустической щелочи содержащимся в нем CO_2 и превращение ее в соду. Некоторое количество CO_2 вводится в процесс также с известью [2, 3]. Кроме того, сода образуется при декомпозиции, где происходит декаустификация каустической щелочи углекислым газом из воздуха [4]. Дополнительный ввод CO_2 с сидеритом боксита естественно приведет к повышению степени декаустификации и образованию дополнительного объема соды, что даст увеличение нагрузки на выпарные батареи и печи спекания. Увеличение нагрузки на выпарку влечет за собой повышенный расход пара и электроэнергии. Производительность узла спекания по каустификации оборотной соды ограничена.

С целью изыскания возможности дополнительной каустификации карбонатных растворов, устранения негативных последствий и сохранения щелочного баланса были проведены исследования по известковой каустификации технологических растворов ветви Байера в начале процесса.

Материалы и методы исследования. Экспериментальные исследования были проведены на территории ПАЗ с технологическими растворами данного предприятия. Химические анализы

жидких фаз выполнялись стандартными химическими методами. Рентгеноструктурный анализ проводился на рентгеновском дифрактометре «Ultima IV» фирмы Rigaku.

Для приготовления известкового молока использовался известняк рудника «Керегетас» следующего состава (таблица 1).

Проведены опыты по каустификации промывных вод узла промывки красного шлама: сливов промывателей, фильтрата последней (третьей) стадии фильтрации красного шлама (ФКШ). Типичный состав указанных выше технологических растворов приведен в таблице 2.

Работы по каустификации проводились при температуре 90°C, времени выдержки от 105 до 120 минут.

Известковое молоко дозировалось в различных соотношениях, от стехиометрически необходимого для связывания карбонатной щелочи до избыточной с учетом перехода всего Al_2O_3 в трехкальциевый гидроалюминат.

Обсуждение результатов. Максимальная степень каустификации была достигнута при обработке сливов «хвостового» промывателя – 88,5% при содержании карбонатной щелочи 2,6 г/л против степени каустификации 51,8% слива «головного» промывателя с содержанием $Na_2O_{кб}$ – 8,5 г/л, что оказалось в полном соответствии с данными [1]. Таким образом, чем ниже концентрация соды в исходном растворе, тем выше равновесное

отношение едкой щелочи к карбонатной, т.е. тем выше степень каустификации [5]. Превращение карбонатной щелочи в каустическую при каустификации фильтрата 3 стадии прошло на 52,1%. Состав технологических растворов после каустификации приведен в таблице 3.

Несмотря на высокую, в процентном соотношении, степень каустификации сливов «средних» и «хвостовых» промывателей в количественном выражении превратившейся из карбонатной в каустическую щелочи слив «головных» промывателей их превосходит, тем более, что данный раствор в отличие от сравниваемых сливов в дальнейшем выходит из процесса промывки, что затрудняет их обработку в промышленных условиях. Принимая во внимание данные обстоятельства, последующие работы проводились исключительно со сливами «головных» промывателей и фильтратом третьей стадии ФКШ.

В ходе проведения опытов были замечены неустойчивые показатели степени каустификации.

Низкие показатели возможны при наличии в растворе большой доли $NaAlO_2$ (алюмината натрия) и каустической щелочи, которые осложняют процесс каустификации. Аллюминат натрия, взаимодействуя с $CaCO_3$, образует трехкальциевый гидроалюминат, который выпадает в осадок:

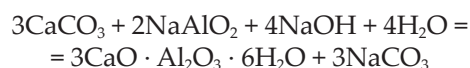


Таблица 1 – Состав известняка, %

Наименование	Al_2O_3	SiO_2	CaO	Fe_2O_3	MgO
Известняк	0,07	0,11	55,4	0,08	0,18

Таблица 2 – Состав технологических растворов

Наименование	Al_2O_3	Na_2O_t	$Na_2O_{кб}$	$Na_2O_{кy}$	$M_{кy}$	% соды	SiO_2	M_{si}	Содержание твердого
	г/л	г/л	г/л	г/л	ед	%	г/л	ед	г/л
Слив «головного» промывателя	47,2	51,2	8,5	42,7	1,49	16,6	0,071	665	0,36
Слив «среднего» промывателя	30,3	35,0	6,0	29,0	1,57	17,1	0,046	659	0,25
Слив «хвостового» промывателя	18,6	21,2	2,6	18,6	1,65	12,3	0,032	581	0,16
Фильтрат 3 стадии ФКШ	38,8	44,6	7,3	37,3	1,58	16,4	0,052	749	45

Таблица 3 – Состав технологических растворов после каустификации

Наименование	Al_2O_3	Na_2O_t	$Na_2O_{кб}$	$Na_2O_{кy}$	$M_{кy}$	% соды	SiO_2	M_{si}	Содержание твердого	Степень каустификации
	г/л	г/л	г/л	г/л	ед	%	г/л	ед	г/л	%
Слив «головного» промывателя	44,6	55	4,1	50,9	1,88	7,5	0,042	1057	19,4	51,8
Слив «среднего» промывателя	29,3	38	1,8	36,2	2,03	4,7	0,04	733	11,2	70,0
Слив «хвостового» промывателя	17,1	23,7	0,3	23,4	2,25	1,3	0,024	707	12,6	88,5
Фильтрат 3 стадии ФКШ	36,7	48,2	3,5	44,7	2	7,3	0,018	2017	114	52,1

Следовательно, эта реакция сопровождается переходом части каустической щелочи обратно в карбонатную [5]. Таким образом, каустификацию необходимо вести с избытком известкового молока. Однако с увеличением избытка извести ухудшается процесс отстаивания шлама [2]. Проведенными экспериментами был установлен приемлемый избыток, равный 20% от необходимого стехиометрического количества.

Были проведены работы по определению влияния растворимых сульфатов на процесс каустификации и влияния способа приготовления известкового молока на данный процесс.

Для увеличения содержания растворимых сульфатов в растворе использовался тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Процесс гашения извести проводился двумя способами:

1) минимальным количеством воды, условно назовем ее «пушонка». Затем из полученной «пушонки» готовилось известковое молоко;

2) известь гасили до известкового теста, затем водой доводили до состояния молока.

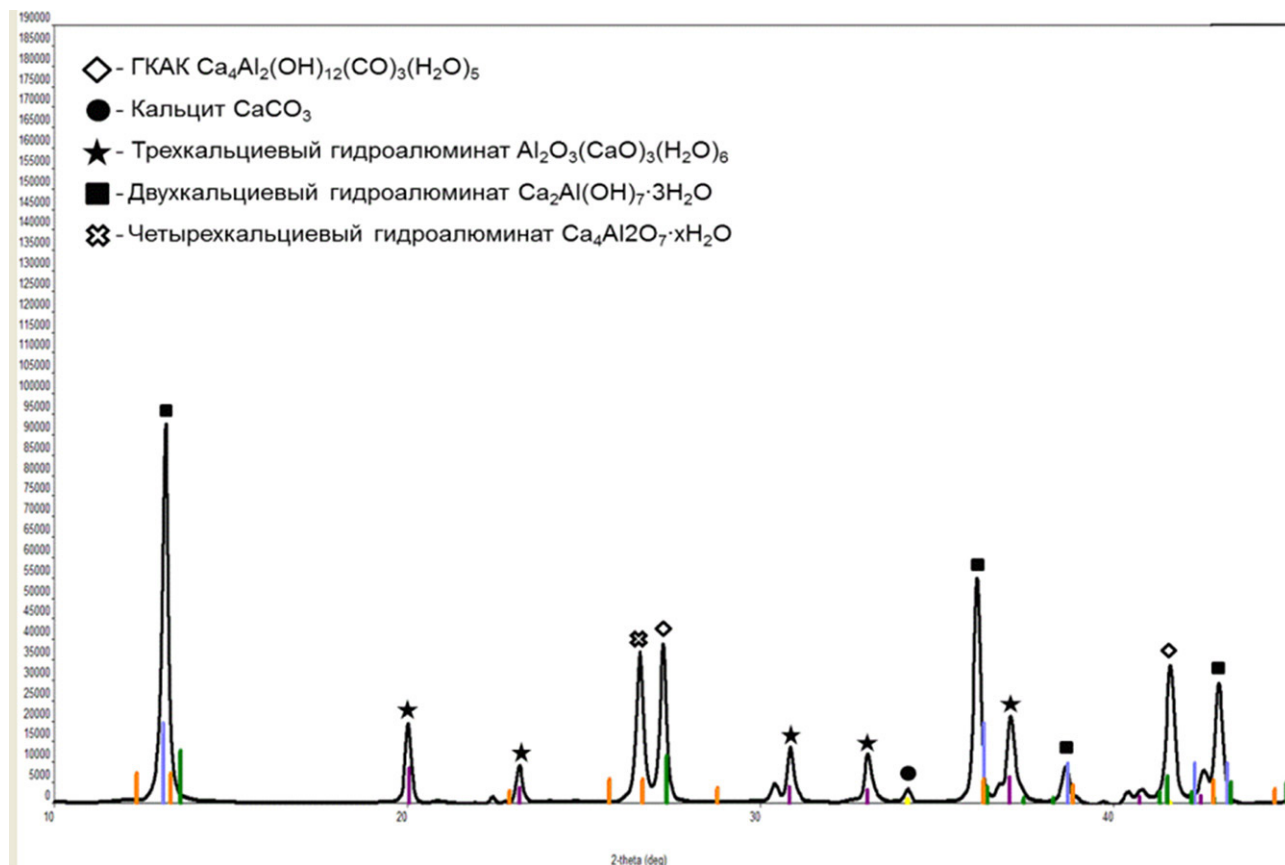
Заключение. Растворимые сульфаты способствуют процессу каустификации, но ухудшают процесс обескремнивания. Способ приготовления известкового молока однозначного влияния не показал, степень каустификации слива головного промывателя оказалась выше более чем в 2 раза при обработке «пушонкой», но при обработ-

ке фильтрата 3 стадии наблюдается небольшое снижение степени каустификации при использовании известкового молока, приготовленного из «пушонки». Кроме того, при использовании данного известкового молока для обработки фильтрата 3 стадии наблюдается уменьшение потерь Al_2O_3 . Данная зависимость требует проведения дальнейших исследований. Для более точного определения зависимости степени каустификации от способа приготовления известкового молока гашение извести необходимо проводить в специальных гасителях.

В ходе проведения исследований была достигнута 100% степень каустификации путем дозирования известкового молока как на перевод карбонатной щелочи в каустическую, так и на образование трехкальциевого гидроалюмината. Данный результат сопряжен с большим расходом извести, примерно 75 кг $\text{CaO}_{\text{акт}}$ на 1 м³ раствора в зависимости от содержания $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кб}}$ и Al_2O_3 в нем. Для более полного перехода Al_2O_3 в трехкальциевый алюминат известковое молоко необходимо подавать с избытком, количество которого зависит также и от содержания SiO_2 в растворе. Полученный осадок далее пригоден для переработки в цехе спекания.

При рентгеноструктурном анализе в каждой пробе наблюдался примерно один и тот же фазовый состав (см. рисунок).

Во всех пробах наблюдалось наличие кальци-



Рентгенограмма твердых фаз

та и трехкальциевого гидроалюмината. Наличие либо отсутствие таких фаз, как двухкальциевый гидроалюминат, четырехкальциевый гидроалюминат либо гидрокарбоалюминат кальция (ГКАК), зависит от условий проведения каустификации.

По результатам исследований можно сделать следующие выводы:

1) процесс каустификации необходимо вести с избытком известкового молока 20% по стехиометрии;

2) выявлено благотворное влияние раствори-

мых сульфатов на процесс каустификации;

3) полная каустификация сливов «головных» промывателей и фильтратов третьей стадии со 100-процентным извлечением полезных компонентов в осадок возможна, но сопряжена с большим расходом извести;

4) установлено, что наиболее подходящими для проведения каустификации являются сливы «головных» промывателей и фильтрат третьей стадии ФКШ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ибрагимов А.Т. Развитие технологии производства глинозема из бокситов Казахстана / А.Т. Ибрагимов, С.В. Будон. – Павлодар: Дом печати, 2010. – 304 с.
2. Минцис М.Я. Производство глинозема [Текст]: учебно-производственное издание: издано по заказу ОК РУСАЛ / М.Я. Минцис, И.В. Николаев, Г.А. Сиразутдинов. – Новосибирск: Наука, 2012. – 250 с.
3. Технология производства глинозема: учебное пособие / И.В. Логинова, А.В. Кырчиков, Н.П. Пенюгалога; Под общ. ред. проф. И.В. Логиновой. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2015. – 336 с.
4. Тастанов Е.А. Отчет по НИР: Интенсификация и усовершенствование технологии производства глинозема на ПАЗе. Разработка технологии переработки бокситов Краснооктябрьского месторождения / Е.А. Тастанов. – Алма-Ата, 1984. – 107 с.
5. Зельберг Б.И. Справочник металлурга. Производство алюминия и сплавов на его основе / Б.И. Зельберг, Л.В. Рагозин, А.Г. Баранцев и др. – СПб: Издательство МАНЭБ, 2013. – 676 с.
6. Сырьевая база алюминиевой промышленности Казахстана (материалы семинара-совещания). Алматы: Академия минеральных ресурсов РК, 2002. – 63 с.
7. Рис А.Д. Двухстадийная регенерация оборотных кремнещелочных растворов в способе «термохимия-байер» и повышение его энергетической эффективности: Автореф. дисс. ... кандидата технических наук. – Санкт-Петербург, 2020. – 20 с.
8. Ширяева Е.В. Исследование влияния добавки красного шлама на фазовый состав агломерата с целью повышения его прочностных характеристик: Дисс. ... кандидата технических наук. – М., 2015. – 125 с.
9. Логинова И.В. Производство глинозема и экономические расчеты в цветной металлургии / И.В. Логинова, А.А. Шопперт, Д.А. Рогожников, А.В. Кырчиков. – Екатеринбург: УМЦ УПИ, 2016. – 255 с.
10. Wong Y. Increased alumina production to support caustic soda demand / Industrial Minerals; London (Apr 27, 2017).

Глинозем өндірісіндегі Байер процесінің ерітінділерін әкпен каустиктендіруді зерттеу

¹*СҮЙІНДІКОВ Мерхат Мәдениұлы, т.ғ.к., профессор, кафедра меңгерушісі, SuyundikovM@mail.ru,

²ӘБІКЕНОВА Гүлнұр Қаныбекқызы, т.ғ.к., ФЗО бастығы, agk@aok.enrc.com,

²КРАСНЫХ Иван Андреевич, ФЗО инженері, shamanprav@mail.ru,

¹ДЕЙГРАФ Ирина Эдуардовна, т.ғ.м., аға оқытушы, irina_shtil@mail.ru,

³СҮЙІНДІК Нұртас Мерхатұлы, студент, nurtas.aristan@gmail.com,

¹Торайғыров университеті, Қазақстан, Павлодар, Ломов көшесі, 64,

²«Қазақстан Алюминий» АҚ, Қазақстан, Павлодар, Шығыс өнеркәсіптік аймағы, 65 құрылыс,

³Назарбаев Университеті, Қазақстан, Нұр-Сұлтан, Қабанбай батыр даңғылы, 53,

*автор-корреспондент.

Аңдатпа. Зерттеудің мақсаты – карбонатты ерітінділерді қосымша каустиктендіру, «Қазақстан алюминий» АҚ глинозем өндірісіндегі бастапқы процесінің Байер тармағындағы технологиялық ерітінділерді әкпен каустиктендіру бойынша сілтілік балансты сақтау. Каустиктендіру процесіне ерігіш сульфаттардың оңды әсері болатыны табылды. Пайдалы компоненттерін шөгіндіге 100 процент шығара отырып «бастапқы» шаймалағыштардың ағындысы мен үшінші сатыдағы сүзіндіні толықтай каустиктендіру әктің шығынын едәуір көтеру арқылы ғана мүмкін болады. Әктің стехиометриялық қажетті мөлшерден 20% артық болуы тиімді екені көрсетілді. Пайдалы компоненттерін шөгіндіге шығара отырып шаймалағыштардың ағындысы мен қызыл шламды сүзгілеудің соңғы сатысындағы сүзіндіні каустиктендіруді жүргізу жағдайы анықталды.

Кілт сөздер: боксит, глинозем, ерітінді, каустиктендіру, қызыл шлам, әк, сілті, шөгінді, шаймалағыш, ағынды, сүзінді.

Study of Lime Caustification of Bayer Process Solutions in Alumina Production

¹***SUYUNDIKOV Merkhaf**, Cand. of Tech. Sci., Professor, Head of Department, SuyundikovM@mail.ru,

²**ABIKENOVA Gulnur**, Cand. of Tech. Sci., SRC Head, agk@aok.enrc.com,

²**KRASNYKH Ivan**, SRC Engineer, shamanpav@mail.ru,

¹**DEIGRAF Irina**, Mast. of Tech. Sci., Senior Lecturer, irina_shtil@mail.ru,

³**SUIINDIK Nurtas**, student, nurtas.aristan@gmail.com,

¹Toraighyrov University, Kazakhstan, Pavlodar, Lomov Street, 64,

²Aluminum of Kazakhstan JSC, Kazakhstan, Pavlodar, East industrial zone, building 65,

³Nazarbayev University, Kazakhstan, Nur-Sultan, Kabanbay Batyr Avenue, 53,

*corresponding author.

Abstract. The purpose of the study was additional caustification of carbonate solutions, maintaining the alkaline balance by lime caustification of technological solutions of the Bayer branch at the beginning of the process in the production of alumina at Aluminium of Kazakhstan JSC. A beneficial effect of soluble sulphates on the caustification process was revealed. Complete causticization of the discharges of the «head» washers and filtrates of the third stage with 100% extraction of useful components into the sediment becomes possible with large consumption of lime. An acceptable excess of lime has been shown to be 20% of the required stoichiometric amount. The conditions for caustification of washer drains and the filtrate of the last stage of red mud filtration with the extraction of useful components into the precipitate are established.

Keywords: bauxite, alumina, solution, caustification, red mud, lime, alkali, precipitate, washer, drain, filtrate.

REFERENCES

1. Ibragimov A.T. Razvitie tekhnologii proizvodstva glinozema iz boksitov Kazakhstana / A.T. Ibragimov, S.V. Budon. – Pavlodar: Dom pechaty, 2010. – 304 p.
2. Mincis M.YA. Proizvodstvo glinozema [Tekst]: uchebno-proizvodstvennoe izdanie: izdano po zakazu OK RUSAL / M.YA. Mincis, I.V. Nikolaev, G.A. Sirazutdinov. – Novosibirsk: Nauka, 2012. – 250 p.
3. Tekhnologiya proizvodstva glinozema: uchebnoe posobie / I.V. Loginova, A.V. Kyrchikov, N.P. Penyugalova; Pod obshch. red. prof. I.V. Loginovoj. – Yekaterinburg: Publ. Ural. un-ta, 2015. – 336 p.
4. Tastanov E.A. Otchet po NIR: Intensifikatsiya i usovershenstvovanie tekhnologii proizvodstva glinozema na PAZe. Razrabotka tekhnologii pererabotki boksitov Krasnooktyabr'skogo mestorozhdeniya / E.A. Tastanov. – Alma-Ata, 1984. – 107 p.
5. Zel'berg B.I. Spravochnik metallurga. Proizvodstvo alyuminiya i splavov na ego osnove / B.I. Zel'berg, L.V. Ragozin, A.G. Barancev i dr. – SPb: Publ. MANEB, 2013. – 676 p.
6. Syr'evaya baza alyuminievoj promyshlennosti Kazakhstana (materialy seminarov-soveshchaniya). Almaty: Akademiya mineral'nyh resursov RK, 2002. – 63 p.
7. Ris A.D. Dvuhstadijnaya regeneratsiya oborotnyh kremneshchelochnyh rastvorov v sposobe «termohimiya-bajer» i povyshenie ego energeticheskoy effektivnosti: Avtoref... diss. ... kandidata tekhnicheskikh nauk. – Saint Petersburg, 2020. – 20 p.
8. Shiryaeva E.V. Issledovanie vliyaniya dobavki krasnogo shlama na fazovyy sostav aglomerata s cel'yu povysheniya ego prochnostnykh harakteristik: Diss. ... kandidata tekhnicheskikh nauk. – Moscow, 2015. – 125 p.
9. Loginova I.V. Proizvodstvo glinozema i ekonomicheskie raschety v cvetnoj metallurgii / I.V. Loginova, A.A. SHoppert, D.A. Rogozhnikov, A.V. Kyrchikov. – Yekaterinburg: UMC UPI, 2016. – 255 p.
10. Wong Y. Increased alumina production to support caustic soda demand / Industrial Minerals; London (Apr 27, 2017).