

## Distillation Refinement of Draft Cadmium with Impurities High Content

*Volodin V.N., Akchulakova S.T., Ruzahunova G.S., Khrapunov V.Ye.*

*JSC «Center of the Sciences of the Earth, Metallurgy  
and Ores Benefication», Almaty, Kazakhstan*

The process of draft cadmium purification in vacuum with incidental thallium as draft metal extraction is developed. The process development is the result of liquid and steam phase balance in cadmium with metals impurities systems investigation and technological examinations. It is proposed to conduct cadmium evaporation process at pressures less than 2 kPa for nickel, copper and silver crystallization prevention.

**Key words:** cadmium, refinement, distillation, vacuum.

Received September 28, 2009

УДК 549.43:553.522:622.775

## Переработка алюмосиликатного сырья гидрохимическим способом с предварительным химическим обогащением

*Ковзаленко В.А., Мылтыкбаева Л.А.,  
Тастанов Е.А., Бейсембекова К.О.*

*АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», Алматы, Казахстан*

Представлены результаты переработки алюмосиликатного сырья гидрохимическим способом с предварительным химическим обогащением. Определены технологические условия получения глинозема, силикатных продуктов и цемента.

**Ключевые слова:** нефелины, автоклавное выщелачивание, силикатный раствор, глинозем.

Представлено результати переробки алюмосиликатної сировини гідрохімічним способом з попереднім хімічним збагаченням. Визначено технологічні умови одержання глинозему, силікатних продуктів та цементу.

**Ключові слова:** нефеліни, автоклавне вилуговування, силікатний розчин, глинозем.

В настоящее время в Казахстане выявлены различные виды алюминиевого сырья: бокситы, нефелиновые сиениты, глины, золы и отвалы. Промышленное применение находят только бокситы, запасы которых весьма ограничены. В связи с этим наряду с бокситами для производства глинозема необходимо использование других видов алюмосиликатного сырья, одним из которых могут быть нефелины. Вовлечение в производство новых видов сырья позволит не только расширить сырьевую базу алюминиевой отрасли, но и более рационально разместить алюминиевую промышленность.

В Казахстане не существует готовой технологии переработки нефелиновых руд, хотя геологиче-

ские запасы этого сырья огромны. Возникает необходимость разработки и освоения принципиально новых технологий переработки нефелиновых руд с получением конкурентоспособных по качеству и себестоимости полезных компонентов и материалов.

В различных регионах Казахстана имеется несколько десятков массивов нефелиновых пород: Есильский, Кентасский, Державинский, Карсакпайский, Шынсайский, Ирисуйский, Машатский, Бадамский, Куландинский, Семейтаусский и др. Геологические запасы глиноземного сырья на указанных месторождениях огромны – исчисляются миллиардами тонн.

Одним из перспективных месторождений нефелиновых сиенитов Есильского массива яв-

ляется Кубасадырское месторождение, расположенное северо-восточнее поселка Державинский Торгайской обл. Запасы глиноземистого сырья данного месторождения по категории С<sub>2</sub> составляют 239 млн т.

Нефелины Кубасадырского месторождения содержат, %: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 26,0; SiO<sub>2</sub> — 46,5; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 2,5; CaO — 1,37; Na<sub>2</sub>O — 6,3; K<sub>2</sub>O — 0,7; MgO — 0,27; Cl — 0,27; S — 0,21, то есть характеризуются повышенным содержанием кремнезема, сравнительно низким содержанием оксида алюминия и щелочей (с преобладанием натриевой щелочи) [1, 2].

В перспективе глиноземистое нефелинсодержащее сырье может представлять крупную базу для алюминиевой промышленности Казахстана.

В настоящее время в мире существуют только два предприятия по переработке нефелинового сырья, которые расположены в России: Ачинский глиноземный комбинат и Пикалевский глиноземный завод. На этих предприятиях перерабатывают сырье способом спекания; кроме глинозема, получают соду, поташ и портландцемент.

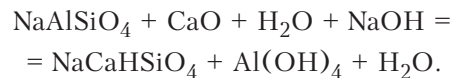
При расходе 4,0–4,5 т нефелиновой руды или концентрата и 14–15 т известняка получают 1 т глинозема, 0,6–0,8 т соды, 0,2–0,3 т поташа и 9–11 т цемента (данные Ачинского глиноземного комбината).

Эксплуатационные затраты на производство глинозема, соды, поташа и цемента, получаемых из нефелинового сырья, на 10–15 % ниже, чем затраты на производство этих продуктов при раздельном получении глинозема из бокситов по способу Байер-спекание.

Способ спекания имеет и существенные недостатки: большой расход электроэнергии, сложность конструкции и высокая стоимость печей спекания, экологические проблемы, связанные с выбросом вредных веществ в атмосферу.

Для переработки нефелиновых руд, помимо пирометаллургического способа спекания, имеются и другие гидрометаллургические способы комплексной переработки низкокачественного глиноземсодержащего сырья, одним из которых является гидрохимический способ Пономарева–Сажина [3].

Сущность способа заключается в автоклавном выщелачивании при высоких температурах любых алюмосиликатных пород концентрированным раствором щелочи в присутствии известии. В этих условиях протекает реакция

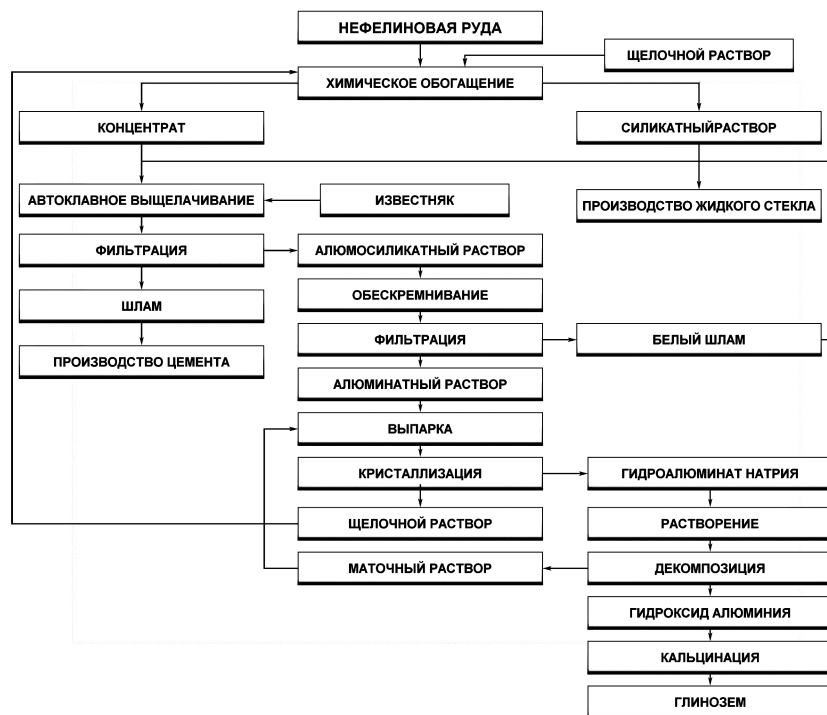


Нефелиновый концентрат после мокрого размола смешивается с обожженным известняком и выщелачивается в автоклавах при 280 °С в течение 30–90 мин. При увеличении продолжительности выщелачивания происходит снижение извлечения глинозема в жидкую фазу в связи с взаимодействием алюмината натрия с силикатами.

Высокое извлечение алюминия достигается при избытке щелочи (C<sub>Na2O</sub> — 400–500 г/дм<sup>3</sup>) с каустическим модулем раствора для выщелачивания 25–30. Расчет алюмосиликатного сырья производится до конечного модуля ≥ 9–10 при молярном соотношении в шихте CaO : SiO<sub>2</sub> = (1,0–1,1).

Известь выполняет двойную роль: способствует быстрому и наиболее полному разложению нефелинов и образует малорастворимое соединение с кремнеземом Na<sub>2</sub>O·2CaO×2SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O [3].

В зависимости от вида сырья возможна разработка технологической схемы на основе



Технологическая схема переработки нефелинов гидрохимическим способом с предварительным химическим обогащением.

применения чисто гидрохимического способа, а также комбинирования его с другими методами (химическое обогащение, обжиг, гидрохимия).

Нами для нефелиновых пород с повышенным содержанием кремнезема предложен гидрохимический способ переработки руды с предварительным химическим обогащением. В этом случае возможно не только концентрирование ценного компонента ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), но и получение других продуктов: цемента, метасиликата натрия. Технологическая схема гидрохимического способа переработки нефелинового концентрата с предварительным химическим обогащением показана на рисунке.

С целью получения силикатного раствора оптимизирован процесс химического обогащения и установлены оптимальные условия: температура —  $150\text{ }^\circ\text{C}$ ; концентрация  $\text{Na}_2\text{O}$  —  $250\text{ г/дм}^3$ ; продолжительность — 5 ч; Ж : Т = 5 : 1.

Состав силикатного раствора после первой стадии выщелачивания,  $\text{г/дм}^3$ :  $\text{SiO}_2$  — 102,2;  $\text{Na}_2\text{O}$  — 170,9;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 3,6;  $\mu_{\text{SiO}_2}$  — 0,6;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,1$ , то есть содержание оксида алюминия в растворе незначительно. Для получения силикатных продуктов достигается необходимая концентрация силикатного раствора последующим циклическим выщелачиванием исходной нефелиновой руды.

После химического обогащения получен следующий состав нефелинового концентрата, %:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 31,4;  $\text{Na}_2\text{O}$  — 15,5;  $\text{SiO}_2$  — 35,0;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 3,7.

При дальнейшем автоклавном выщелачивании концентрата изучены следующие параметры: влияние концентрации щелочного раствора (341,0; 418,5; 478,0  $\text{г/дм}^3$ ); дозировка оксида кальция ( $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = (1,0-1,5) : 1,0$ ); температура (200; 240; 280  $^\circ\text{C}$ ); продолжительность процесса (30–90 мин).

В итоге определены оптимальные технологические условия автоклавного выщелачивания нефелинового концентрата: концентрация  $\text{Na}_2\text{O}$  —  $478,0\text{ г/дм}^3$ , соотношение  $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1,1 : 1,0$ ; температура —  $280\text{ }^\circ\text{C}$ ; продолжительность выщелачивания — 90 мин.

Алюминатный раствор, полученный в этих условиях, содержит,  $\text{г/дм}^3$ :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 71,1;  $\text{Na}_2\text{O}$  — 443,3;  $\text{SiO}_2$  — 8,5;  $\alpha_k$  — 10,3, что отвечает извлечению глинозема 98,8 %.

Рентгенофазовым анализом определены минералогические изменения в составе исходного концентрата и шлама после выщелачивания.

В исходном концентрате отмечено присутствие фаз: нефелина  $\text{NaAlSiO}_4$ ; содалита  $\text{Na}_4\text{Ca}_3\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$ ;  $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$  — мусковита и гидроалюмосиликата натрия. В

шламе присутствуют фазы: натриево-кальциевый гидросиликат  $\text{NaCaHSiO}_4$ , незначительное содержание гроссуляра  $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$  [4,5].

Полученный натриево-кальциевый гидросиликат фильтруется, объединяется и направляется на регенерацию. Химический состав отработанного шлама, %:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 0,26;  $\text{Na}_2\text{O}$  — 1,5;  $\text{SiO}_2$  — 36,0;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 3,5;  $\text{CaO}$  — 21,1; п.п.п. — 7,1.

Расчетные лабораторные данные показали, что расход воды на 1 т шлама составляет около  $4\text{ м}^3$ . Время регенерации 6 ч. Концентрация  $\text{Na}_2\text{O}$  в промывной воде после регенерации  $80-90\text{ г/дм}^3$ .

Образующийся в результате регенерации шлам (гидрокальциевый силикат) является сырьем для производства строительных материалов.

Алюмосиликатный раствор после обескремнивания фильтруется и направляется на стадию получения гидроалюмината натрия (ГАН), который является продуктом взаимодействия алюминийсодержащих минералов с высококонцентрированными щелочными растворами и является равновесной твердой фазой в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ . В связи с этим интерес приобретает вопросы условий образования и свойств ГАН.

Проведен комплекс исследований процессов, происходящих при кристаллизации ГАН. Основное внимание уделено поиску оптимальной температуры, продолжительности и выяснению характера взаимодействий в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ .

С целью наработки алюминатного раствора осуществлено четырехстадийное автоклавное выщелачивание нефелинового концентрата до необходимого каустического модуля раствора  $\alpha_k$  (с начального 30 до конечного 3), причем для каждой последующей стадии выщелачивания использовали вновь образовавшийся щелочно-алюминатный раствор и расчетное количество исходной пробы нефелинового концентрата.

Расчет навески нефелинового концентрата проводили через плотность приготовленного раствора:

$$C = (V_{\text{р-ра}} - \rho) / (\text{Ж} : \text{Т}).$$

Количество навески концентрата для всех стадий составляло 58,8 г.

Важным фактором при гидрохимическом автоклавном разложении алюмосиликатов является дозировка оксида кальция, которую осуществляли по формуле:

$$\text{CaO} = \chi \gamma \text{ м.в. CaO} / (100 \text{ м.в. SiO}_2),$$

где  $\chi$  — навеска шлама;  $\gamma$  — содержание  $\text{SiO}_2$  в нефелиновом концентрате.

Расчетное количество CaO — 19,2 г.

Выщелачивание нефелинового концентрата проводили в автоклавах щелочно-алюминатным раствором следующего состава, г/дм<sup>3</sup>: Na<sub>2</sub>O — 478,0; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 26,3; α<sub>к</sub> — 29,95. После выдержки в течение 90 мин при температуре выщелачивания 280 °С автоклавы снимали и охлаждали до 50–60 °С. Пульпу разделяли на вакуум-фильтре, осадок промывали горячей водой и высушивали при 105 °С до постоянной массы.

Эффективность концентрирования оксида алюминия в растворе зависит от количества стадий выщелачивания нефелинового концентрата. Чем больше количество стадий, тем выше содержание глинозема в жидкой фазе и ниже каустический модуль.

После четырехстадийного выщелачивания нефелинового концентрата был наработан алюминатный раствор следующего состава, г/дм<sup>3</sup>: Na<sub>2</sub>O — 458,8; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 243,0; α<sub>к</sub> — 3,1.

С целью получения оптимального количества гидроалюмината натрия в течение 30 мин осуществлялось выпаривание данного раствора до концентрации Na<sub>2</sub>O около 500 г/дм<sup>3</sup>.

Для последующего процесса кристаллизации и его ускорения была приготовлена свежесажженная затравка алюмината натрия. Раствор с затравкой перемешивали мешалкой со скоростью вращения 60–70 об./мин.

Изучено влияние температуры (130; 90; 60; 45 °С) на процесс кристаллизации. Установлено, что кристаллизация ГАН проходит с более высокой скоростью при пониженной температуре 45 °С.

При температуре кристаллизации 90 °С выход глинозема в твердую фазу составил 64,3 %, при 60 °С — 68,2, при 45 °С — 79,1 %. Концентрация глинозема в растворе при 45 °С уменьшилась до 50,8 г/дм<sup>3</sup>, каустический модуль повысился от 8,0 до 13,2; в результате образовалось устойчивое количество гидроалюмината натрия.

Найдены изменения в структуре гидроалюмината натрия, полученного при разных температурах кристаллизации. Установлено, что при 45 °С образуется гиббсит, при 95 °С — гиббсит и бемит, в условиях высоких температур (130 °С) — только бемит [6].

В процессе образования ГАН выявлены три стадии: индукционный период формирования зародышей; их спонтанное образование и быстрый рост в условиях достаточного пересыщения раствора; замедление роста кристаллов. С повышением содержания глинозема в растворе степень пересыщения раствора по алюминату

натрия увеличивается, чему соответствует максимальная скорость процесса.

Скорость разложения алюминатного раствора в процессе кристаллизации является функцией степени пересыщения. Для растворов с малым пересыщением характерен индукционный период. С увеличением содержания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при постоянной концентрации щелочи растут пересыщение и скорость осаждения ГАН в твердую фазу. Этим объясняется высокая скорость процесса кристаллизации и повышение выхода глинозема в твердую фазу [7, 8].

Математическая зависимость максимальной скорости и степени пересыщения может быть выражена формулой:

$$v_{\max} = [(C_{\text{п}} - C_{\text{н}}) / C_{\text{н}}]^m,$$

где  $m = 2$ .

Из уравнения следует, что кристаллизация ГАН протекает как реакция второго порядка, то есть определяется скоростью кристаллохимического процесса.

На кристаллизацию алюминатного раствора оказывает влияние продолжительность процесса. Так, через 3 ч наблюдается только слабое помутнение раствора (индукционный период), степень выхода ГАН в твердую фазу незначительна, затем через 6, 12, 24 ч происходит интенсивное выпадение гидроалюмината натрия, скорость кристаллизации резко увеличивается. Через 24 ч происходит резкое уменьшение скорости образования кристаллов и замедление их роста.

Физико-химическими методами анализа изучена твердая фаза полученного гидроалюмината натрия. Его химический состав, % (мас.): Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 42,2; Na<sub>2</sub>O — 12,2.

В результате кристаллооптического анализа определено, что из перенасыщенных алюминатных растворов при низких температурах (45 °С) в интервале концентраций 400–500 г/дм<sup>3</sup> и α<sub>к</sub> = 3–5 кристаллизуются две модификации гидроалюмината натрия, содержащих 3 (Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O) и 2,5 (Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2,5H<sub>2</sub>O).

Это указывает на то, что гидроалюминат натрия обладает открытой, цепочечной или кольцевой структурой, в которую молекулы воды достаточно свободно проникают и занимают различные энергетические положения. Вероятно, обе модификации гидроалюмината натрия обладают полимеризованным анионом типа цепей или кольца из тетраэдров AlO<sub>4</sub> [9].

Вода в составе ГАН представлена свободной и кристаллизационной водой. Доля первой незначительна, и общее содержание воды в соединении определяется кристаллизационной водой. При та-

ком соотношении типов воды наиболее вероятно сочленение тетраэдров через вершины [9].

Возможность применения технологии производства глинозема из нефелиновых руд гидрометаллургическим способом требует определенных энергетических затрат и содержит много технологических операций, для которых необходимо поддерживать оптимальность процесса и безопасность труда.

Одним из возможных направлений промышленной реализации гидрохимического способа по переработке нефелиновых руд может явиться понижение температуры автоклавного выщелачивания (230–240 °С) с целью компенсации потерь щелочи.

#### Список литературы

1. Месторождения алюминия Казахстана : Справ. — Алматы, 1997. — 94 с.
2. Ковзаленко В.А. Сырьевая база производства глинозема в Казахстане // Цв. металлургия. — 2007. — № 9. — С. 19–25.
3. Пономарев В.Д., Сажин В.С., Ни Л.П. Гидрохимический щелочной способ переработки алюмосиликатов. — М., 1964. — 105 с.
4. Абрамов В.Я., Алексеев А.И., Бадальянц Х.А. Комплексная переработка нефелин-апатитового сырья. — М. : Металлургия, 1990. — 391 с.
5. Петров В.П. Нефелиновое сырье. — М. : Изд-во АН СССР, 1978. — 190 с.
6. Кунаев А.М., Халяпина О.Б. и др. О структуре гидроалюминатов натрия // Комплекс. использ. минерал. сырья. — 1982. — № 11. — С. 29.
7. Ни Л.П., Халяпина О.Б. Физико-химические свойства сырья и продуктов глиноземного производства. — Алма-Ата : Наука, 1978. — 250 с.
8. Ни Л.П., Ковзаленко В.А. и др. Закономерности физико-химических превращений в гидротермальных процессах, протекающих в высокомолекулярных растворах : (Отчет) / ИМиО МОН РК. — Алматы, 1999. — 49 с.
9. Захарова М.В. и др. Об алюминатах натрия // Теория и практика переработки глиноземсодержащего сырья Казахстана. — Алма-Ата : Наука, 1966. — Т. 16.

Поступила в редакцию 28.09.09

## Silica-Alumina Raw Materials Processing by Hydrochemical Method with Preliminary Chemical Enrichment

*Kovzalenko V. A., Myltykbaeva L. A.,  
Tastanov E. A., Bejsembekova K. O.*

*JSC «Center of the Sciences of the Earth, Metallurgy  
and Ores Benefication», Almaty, Kazakhstan*

The results silica-alumina raw materials processing by hydrochemical method with preliminary chemical enrichment are presented. The technological conditions of alumina, silicate products and cement obtaining are determined.

**Key words:** nephelines, pressure leaching, silicate solution, alumina.

Received September 28, 2009

Подписывайтесь на журнал  
«Энерготехнологии и ресурсосбережение» (индекс 74546)  
на 2010 г. по Каталогу изданий Украины  
и Каталогу Агентства «Роспечать».

Вы можете приобрести в редакции отдельные  
номера журнала за 2000–2008 гг.