

УДК 546.273÷521.633

*Тураева З.С.,
Савзаева Ш.Х.,
Назаров Б.Ш..*

Соискатели Института химии

им. В.И. Никитина НАН

Таджикистана,

г. Душанбе

Назаров Ш.Б., д.х.н.,

Старший научный сотрудник

Института химии им. В.И. Никитина

НАН Таджикистана, г. Душанбе

ПЕРЕРАБОТКА СОЛЯНО КИСЛЫХ РАСТВОРОВ АЛЮМИНИЯ ОТ РАЗЛОЖЕНИЯ НЕФЕЛИНОВЫХ СИЕНИТОВ НА ГЛИНОЗЕМ

Аннотация. В статье приведены результаты исследования получения глинозема из хлоридных солей алюминия ($AlCl_3$)₃, полученных из местных алюмосодержащих руд - нефелиновых сиенитов месторождения Турпи методом спекания с хлоридом магния и последующим разложением полученного спека водой и соляной кислотой. Из солянокислых растворов алюминия, железа, калия, магния и натрия глинозём получали путем обработки солей карбонатом магния.

Изучено влияние различных физико-химических факторов на процесс образования глинозема из хлоридных солей алюминия при их взаимодействии с карбонатом магния. Физико-химическими методами анализа на каждой стадии обработки солей алюминия и $MgCl_2$ определены форма нахождения продуктов реакций. Установлены технологические режимы введения процессов переработки сырьевых материалов. Все соли

алюминия с карбонатом магния взаимодействуют почти при одинаковых условиях: температура взаимодействия солей с $MgCl_2$ - 40 - 100°C; массовое соотношение хлорида алюминия: от стехиометрического необходимого количества для образования $Al(OH)_3$ и $Fe(OH)_3$ – 100 : 100%; длительность процесса обработки 20-40 мин; массовое соотношение жидкой к твердой фазы – 7:1÷15:1.

Разработана принципиальная технологическая схема переработки соли хлорида алюминия на глинозем. Продуктами переработки сырьевых материалов являются: глинозём – используемое для получения металлического алюминия, хлорид магния – магниевое удобрение, KCl , $NaCl$, $CaCl_2$ и $Fe(OH)_3$.

Ключевые слова: нефелиновые сиениты, хлорид магния, спекание, спек, водное и кислотное разложение спека, обработка с карбонатом магния (или доломитом), гидроксиды алюминия и железа, метод Байера, глинозем- Al_2O_3 .

Annotation. The article presents the results of a study of obtaining alumina from aluminium chloride salts ($AlCl_3$) obtained from local aluminium-bearing ores - nepheline syenites of the Turpy deposit by sintering with magnesium chloride and subsequent decomposition of the obtained sinter with water and hydrochloric acid. Alumina was obtained from hydrochloric acid solutions of aluminium, iron, potassium, magnesium and sodium by treating salts with magnesium carbonate.

The influence of various physicochemical factors on the formation of alumina from aluminium chloride salts during their interaction with magnesium carbonate has been studied. Physicochemical methods of analysis at each stage of processing aluminium salts and $MgCl_2$ determined the form of finding the reaction products.

Technological regimes for the introduction of raw materials processing processes have been established. All aluminium salts interact with magnesium carbonate almost under the same conditions: the temperature of interaction of salts with $MgCl_2$ - 40 - 100°C; mass ratio of aluminium chloride: from the stoichiometric required amount for the formation of $Al(OH)_3$ and $Fe(OH)_3$ - 100:100%; the duration of the processing process is 20-40 minutes; mass ratio of liquid to solid phase - 7:1÷15:1.

Principal technological schemes for the processing of aluminium chloride salts into alumina have been developed. The products of processing of raw materials are: alumina - used to obtain metallic aluminium, magnesium chloride - magnesium fertilizer, KCl , $NaCl$, $CaCl_2$ and $Fe(OH)_3$.

Keywords: nepheline syenites, magnesium chloride, sintering, sintering, aqueous and acid decomposition of sinter, treatment with magnesium carbonate (or dolomite), aluminium and iron hydroxides, Bayer method, alumina- Al_2O_3 .

Глинозем в основном получают из высококачественных бокситов простым и высокоэффективным методом Байера. Однако мировые запасы бокситов ограничены и в перспективе не могут обеспечивать развитие отрасли. Поэтому ученые ищут другие альтернативные виды сырья, которые заменяли бы бокситов [1-7].

Последние годы особый интерес представляют кислотные способы переработки высококремнистых алюминиевых руд. В связи с имеющимся кислотоупорной оборудовании и простоты методов разделения кремнезема от других компонентов сырья кислотные технологии становятся эффективным и преобладающим. Вследствие выделения в начальных стадиях технологического цикла - кремнезема упрощается процесс переработки и уменьшается масса поток сырьевых материалов в производственной цепочке [1-5].

Несмотря на многочисленность предложенных исследователями способов получения Al_2O_3 из $AlCl_3$, до настоящего времени не разработан экономически эффективный, менее энергоёмкий процесс. Например, известен способ получения Al_2O_3 из солянокислых солей алюминия, представляющий собой термическое разложение $AlCl_3$ в смеси хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов при $300^\circ C$ с последующей обработкой спека водой и щелочью с получением $Al(OH)_3$, который перерабатывается на Al_2O_3 [5]. Образующийся при терморазложении хлор и водород перерабатывается до соляной кислоты и возвращается на стадию разложения сырья. Недостатками способа являются большие энергетические затраты и коррозия аппаратуры за счет выделения из реакционной зоны хлористого водорода.

Также известен способ переработки хлорида алюминия на глинозем, включающий в себя термическое разложение кристаллов $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ при температуре $110-140^\circ C$ в присутствии паров воды [4-6]. Соотношение паров воды и оксида алюминия находятся в пределах (5,8-7,2):1. Выделяемый при термическом гидролизе хлористый водород улавливается и возвращается в процесс обработки сырья. Недостатками способа являются большие энергозатраты при упаривании воды для проведения процесса термического гидролиза.

Для устранения вышеуказанных недостатков нами предлагается способ переработки солянокислых растворов алюминия, железа, магния, натрия, калия и кальция на глинозем и других полезных товаров народного и промышленного применения не синтетическими материалами, а дешёвыми природными соединениями, например, карбонатом магния, кальция или доломитом. В природе магний распространён в виде минералов магнезита - $MgCO_3$, бишофита - $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, а также доломита - $CaMg(CO_3)_2$, а кальций в форме минералов кальцита - $CaCO_3$, доломита и др.

Так как нефелиновые сиениты как высококремнистая руда содержат упорные минералы - ортоклаз, микроклин, альбит, биотит и лепидомелан они не вскрываются полностью минеральными кислотами и щелочами то для их вскрытия нами использован метод спекания руды с хлормagneзитом - $MgCl_2$. Выбор хлорида магния в расплаве, которого происходит разложение трудновскрываемых минералов состава руды, заключается в его доступности в природе и способности его возврата из технологического цикла на стадию спекания руды. Использованный при переработке сырья хлорид магния практически не расходуется и без существенного потеря возвращается на голову производственного цикла.

Нефелиновые сиениты Турпи Таджикистана, имеющие в своем составе, в %: Al_2O_3 - 22,4; Fe_2O_3 - 6,4; Na_2O - 6,5; K_2O - 6,6; CaO - 2,5; SiO_2 - 53,0, являются бедными по алюминию рудами, но содержание в них щелочных и редких металлов, а также полевошпатовых минералов создает перспективу их комплексного использования. Минералогический состав нефелиновых сиенитов и количественное содержание минералов, в руде следующее, %: нефелин ($(Na,K)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) - 20,5; альбит ($Na[AlSi_3O_8]$) - 4,1; микроклин ($K[AlSi_3O_8]$) - 64,0; биотит ($K(Fe,Mg)_3[OH]_2[(Al,Fe)Si_3O_{10}]$) - 6,4, кальцит - 2,0, лепидомелан и прочие примеси 3% [3].

Для осуществления процесса карбонатной обработки растворов солянокислых солей от переработки нефелиновых сиенитов в качестве карбонатов щелочноземельных металлов нами выбран: кальцит - $CaCO_3$, магнезит - $MgCO_3$ и доломит - $CaMg(CO_3)_2$. Результаты экспериментов с кальцитом приведены в работе [5].

Методика проведения исследований заключается в спекании навески руды с хлоридом магния в муфельной печи в установленных нами оптимальных условиях: температура спекания шихты - 850-900°C, продолжительность процесса спекания - 40-50 мин, массовое соотношение

сырья к хлориду магния = 2:3,5÷4, крупность частичек руды- 0,16-0,1мм и менее. По окончании процесса спекания шихты, полученная масса спека подвергается водной и солянокислотной разложению, которые осуществлялись в стеклянном реакторе для выщелачивания соединенной термостатом и контрольно-измерительными приборами. Технологические факторы процесса имели следующие значения: концентрация соляной кислоты - 18-20%. температура водной и кислотной обработки - 80-100°C, время обработки- 30-60 мин., массовое соотношение жидкой и твердой фазы = 9:1÷15:1. При водной обработке спека магний, кальций, натрий и калий извлекаются в виде хлоридов степень извлечения, которых лежит в пределах 92 - 96%. Алюминий и железа извлекаются из твердого алюмосиликатного остатка соляной кислотой. При указанных выше условиях степень извлечения Al_2O_3 и Fe_2O_3 достигают выше 96 - 99,0%.

Полученную солянокислую пульпу, содержащую в основном хлориды алюминия, железа и примеси хлоридов магния, калия, натрия и кальция, фильтровали, где в жидкую фазу переходят все солянокислые соли, а в твердой фазе остаются кремнезем и гель кремниевой кислоты.

На рис.1. показана дериватограмма хлоридов алюминия и железа, где эндоэффекты наблюдаются при 100°C; 180°C; 260°C. Эндо эффект при 100°C относится к удалению свободной воды солей, а эффекты при 180°C и 260°C являются результатом термического разложения хлорида алюминия и железа по реакции:



Полностью разложение $AlCl_3$ завершается при 300 - 350°C с образованием Al_2O_3 , которое своим минералогической характеристикой относится к хорошо растворимой в щелочах γ - Al_2O_3 . Разложение других хлоридных солей наблюдается выше температуры 1100-1200°C.

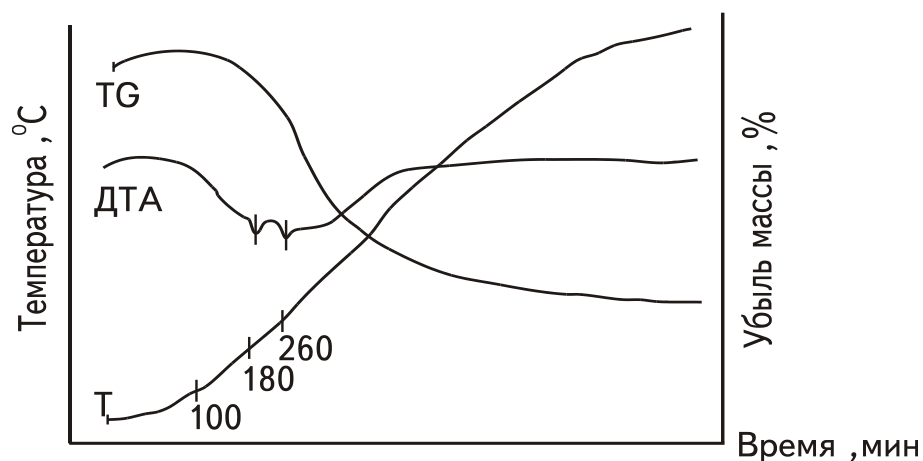
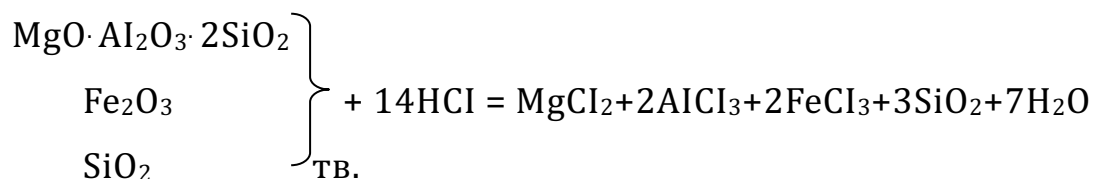


Рис.1. Дериватограмма смеси AlCl_3 и FeCl_3

На основании полученных результатов суть химических процессов на стадии кислотного разложения твердого остатка от водной обработки спека можно выразить следующими уравнениями:



Жидкая фаза пульпы подвергался упариванию и кристаллизации. Далее полученных кристаллов смеси солей высушили при температуре 110-115°C в вакуумной установке и с высушенного образца - смеси солей сняли рентгенограмму. Штрих-диаграмма компонентов жидкой фазы кислотной обработки твердого силикатного остатка представлен на рис. 2.

На рис. 3. показана рентгенограмма твердого остатка после кислотного разложения алюмосиликатного остатка от водной обработки спека, который представляет собой альфа кристобалита и является конечным продуктом переработки нефелиновых сиенитов Турпи.

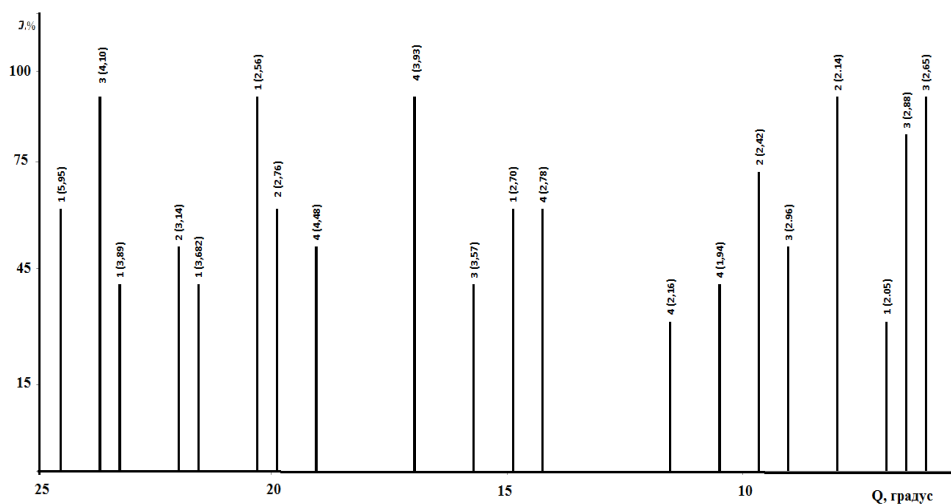


Рис.2. Штрих диаграмма компонентов жидкой фазы пульпы от солянокислотного разложения твердого силикатного остатка от водной обработки спека: 1. хлоралюминит - $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2. гексагидрат хлорного железа - $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, примеси 3. $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaCl , KCl - от 2 до 6%.

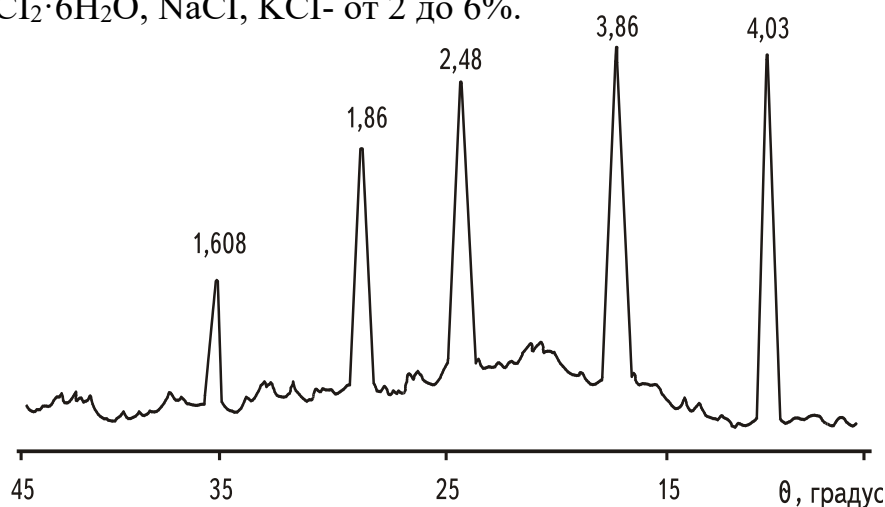
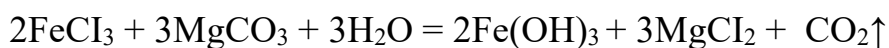
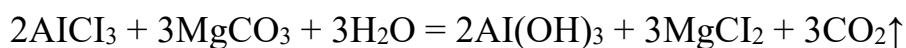


Рис.3. Рентгенограмма твердого остатка ($\alpha\text{-SiO}_2$) после кислотного разложения алюмосиликатного остатка от водной обработки спека

Далее солянокислые растворы солей подвергались карбонатной обработкой с MgCO_3 и $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Солянокислый раствор помещали в реактор с магнитной мешалкой, соединенной с термостатом и туда же добавляли порции карбоната магния из расчета замещения алюминия и железа солянокислых солей на магний. Взаимодействие компонентов

солянокислой пульпы с $MgCO_3$ проходит согласно следующим химическим уравнениям:



При исследовании взаимодействия $AlCl_3$, $FeCl_3$, и примеси $MgCl_2$, $CaCl_2$, KCl , $NaCl$ с карбонатом магния изучали влияния таких физико-химических факторов, как температура карбонатной обработки, продолжительность процесса, массовые соотношения жидкой и твердой фазы (Ж:Т), дозировка карбоната магния, что представлена на рис.4.

Хлориды калия, натрия, магния и кальция при этом не реагируют с $MgCO_3$ и их химический состав не изменяется.

Твердая гелеобразная фаза, образованная от переработки $AlCl_3$, $FeCl_3$ с $MgCO_3$ представляет собой смесь $Al(OH)_3$ и $Fe(OH)_3$, дериватограмма которой представлена на рис.4. Условий, при которых снята дериватограмма смеси $Al(OH)_3$ и $Fe(OH)_3$ следующие: скорость нагрева - $10^\circ/\text{мин}$; чувствительность - 100.

Как видно из рисунка 4 эффекты наблюдаются при 70; 140; 400; 480; 600 $^\circ\text{C}$. По всей вероятности от 70 до 100°C происходит испарение свободной влаги минералов. Эндоэффекты 140 - 150°C соответствуют процессу удаления одной молекулы связанной (гидроксильной) воды из состава $Al(OH)_3$. Окончательное обезвоживание $Al(OH)_3$ наблюдается при температурах 300 - 420°C , где гидроксид алюминия разлагается до Al_2O_3 . Разложению гидроксида железа с потерей 1,5 молекулы воды соответствует эндо эффект при 480°C , а при 600°C гидроксид железа полностью обезвоживается с образованием Fe_2O_3 . Далее смесь $Al(OH)_3$ и $Fe(OH)_3$ подвергали щелочной обработке по Байеру.

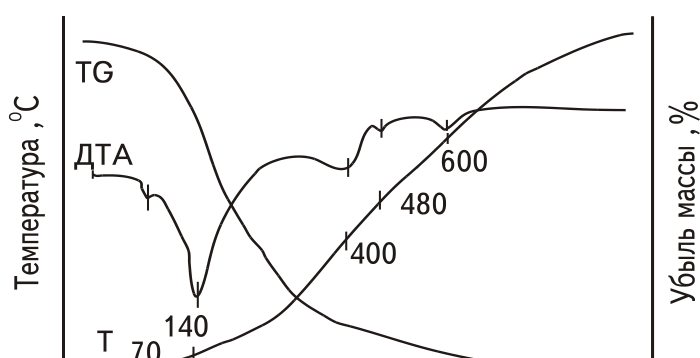


Рис.4. Дериватограмма $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$

Полученная при этом пульпа в жидкой фазе содержит алюминат натрия - NaAlO_2 , а в твердой- $\text{Fe}(\text{OH})_3$, доказательством чего служит рентгенофазовый анализ выделенных и высушенных при 105°C продуктов жидкой и твердой фазы (рис.5,6).

Для получения глинозема из алюмината натрия использовали метод карбонизации. С этой целью в раствор NaAlO_2 подавали диоксид углерода, который получали в аппарате Киппа при взаимодействии CaCO_3 и HCl .

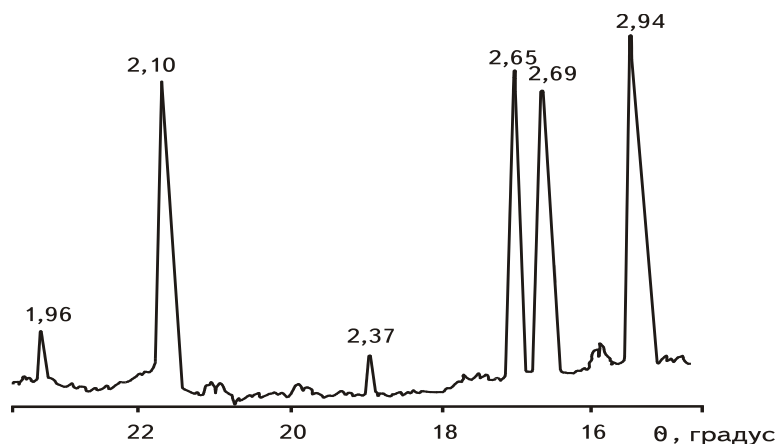


Рис.5. Рентгенограмма алюмината натрия

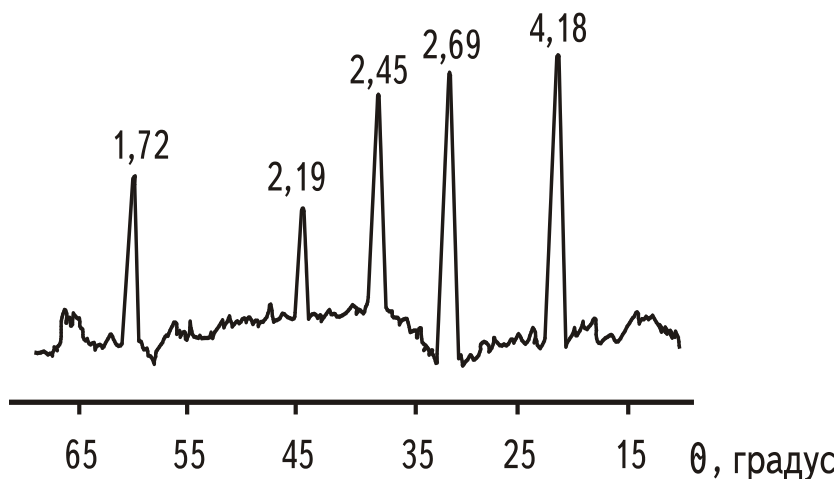


Рис.6. Рентгенограмма гидроксида железа

Полученную пульпу фильтровали с выделением $Al(OH)_3$. Последний подвергалось терм прокалке при $600^\circ C$ с получением Al_2O_3 . Влияние различных физико-химических факторов на степень образования гидроксидов алюминия, железа показана на рис.7. Также на этой рисунке показана степени извлечения сопутствующих примесных соединений - хлоридов магния, кальция, калия и натрия, которые составляют от 3 до 8% от количества их содержания в руде.

На рис.7а представлена зависимость степени образования гидроксидов алюминия, железа и извлечения примесных соединений кальция, калия и натрия. Как видно из рисунка фактор температура умеренно влияет на степень образований гидроксидов алюминия и железа. Для образования гидроксида алюминия понадобятся относительно большие температуры. При значении температуры $60^\circ C$ железа из состава $FeCl_3$ преобразуется в $Fe(OH)_3$ на 83,7% в то время как этот показатель для $Al(OH)_3$ достигает 95,6%, а при температуре близкой к $100^\circ C$ как алюминий, так и железа полностью из хлоридных форм переходят в гидроксиды, то есть на 100%. Фактор температура карбонатной обработки смеси хлоридов мало влияет на переход примесей хлоридов калия, магния, натрия и калия. Их степень извлечения в водную фазу имеет одну и тоже значению и находится в пределе 2-6%.

На рис.7б показано график зависимости образования гидроксидов алюминия и железа от массового соотношения жидкой к твердой фазе пульпы. Ж:Т играет важную роль в процессе взаимодействия ионов водорода, хлора, кальция алюминия и железа в водном растворе. Диффузия ионов через образованных гели гидроксидов алюминия и железа к новым

частичкам карбоната магния или же доломита имеют большую скорость при разбавленных растворах, где меньше явления экранизации исходных реагируемых веществ продуктами реакции, то есть высоковязкими гелями $Al(OH)_3$ и $Fe(OH)_3$. Эти гели в дальнейшем затрудняют процесс разделения жидких растворов хлоридов магния, кальция, натрия и калия от гидроксидов алюминия и железа.

Достаточная степень образования $Al(OH)_3$ и $Fe(OH)_3$ наблюдается при Ж:Т выше 1:9, а точнее при Ж:Т = 1:10÷12 и выше, где степень образования гидроксидов достигают значения 99,6% и более.

На рис. 7в показана влияние фактора дозировки карбонатного сырья ($MgCO_3$ или $CaMg(CO_3)_2$) на степень образования $Al(OH)_3$ и $Fe(OH)_3$. Оптимальной дозировки карбоната для перевода алюминия и железа из $AlCl_3$ и $FeCl_3$ в гидроксидное соединение является $D = 100\%$ от стехиометрически необходимого по уравнению реакции взаимодействия солей с карбонатным материалом. Дозировка карбонатного материала выше или ниже значения стехиометрически необходимого количества отрицательно влияет на степень образований гидроксидов алюминия и железа, а также экономические показатели процесса.

Влияние продолжительности карбонатной обработки на степень образования $Al(OH)_3$ и $Fe(OH)_3$ можно проследит на рис. 7г, где максимальное значение степени образования гидроксидов находится в пределах 40-60 мин.

Наряду с большой роли ионов металлов нельзя не пренебречь особую роль хлорид ионов состава хлорида магния. Хлорид ионы при спекании связываются с натрием, калием и кальцием упорных минералов как альбит, микроклин, ортоклаз, а силикатный каркас этих минералов обменивают свои щелочные металлы на щёлочноземельные металлы состава руды и хлорида магния в условиях расплавленного состояния последнего.

Расплавленное состояние хлорида магния служит хорошим условием для разложения, преобразования и образования новых минералов.

Большая скорость образования гидроксидов наблюдается при больших значениях Ж:Т, то есть разбавленных растворов, где меньше явления экранизации исходных реагируемых веществ продуктами реакции, то есть высоковязкими гелями $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Эти гели в дальнейшем затрудняют процесс разделения жидких растворов хлоридов магния, кальция, натрия и калия от гидроксидов алюминия и железа.

Высокая степень образования $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ наблюдается при Ж:Т выше 1:9, а точнее при Ж:Т= 1:10÷12 и выше, где степень образования гидроксидов достигают значения 99,6% и более.

На рис.7в показана влияние фактора дозировки карбонатного сырья (MgCO_3 или $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) на степень образования $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Оптимальной дозировки карбоната для перевода алюминия и железа из AlCl_3 и FeCl_3 в гидроксидное соединение является $D = 100\%$ от стехиометрически необходимого по уравнению реакции взаимодействия солей с карбонатным материалом.

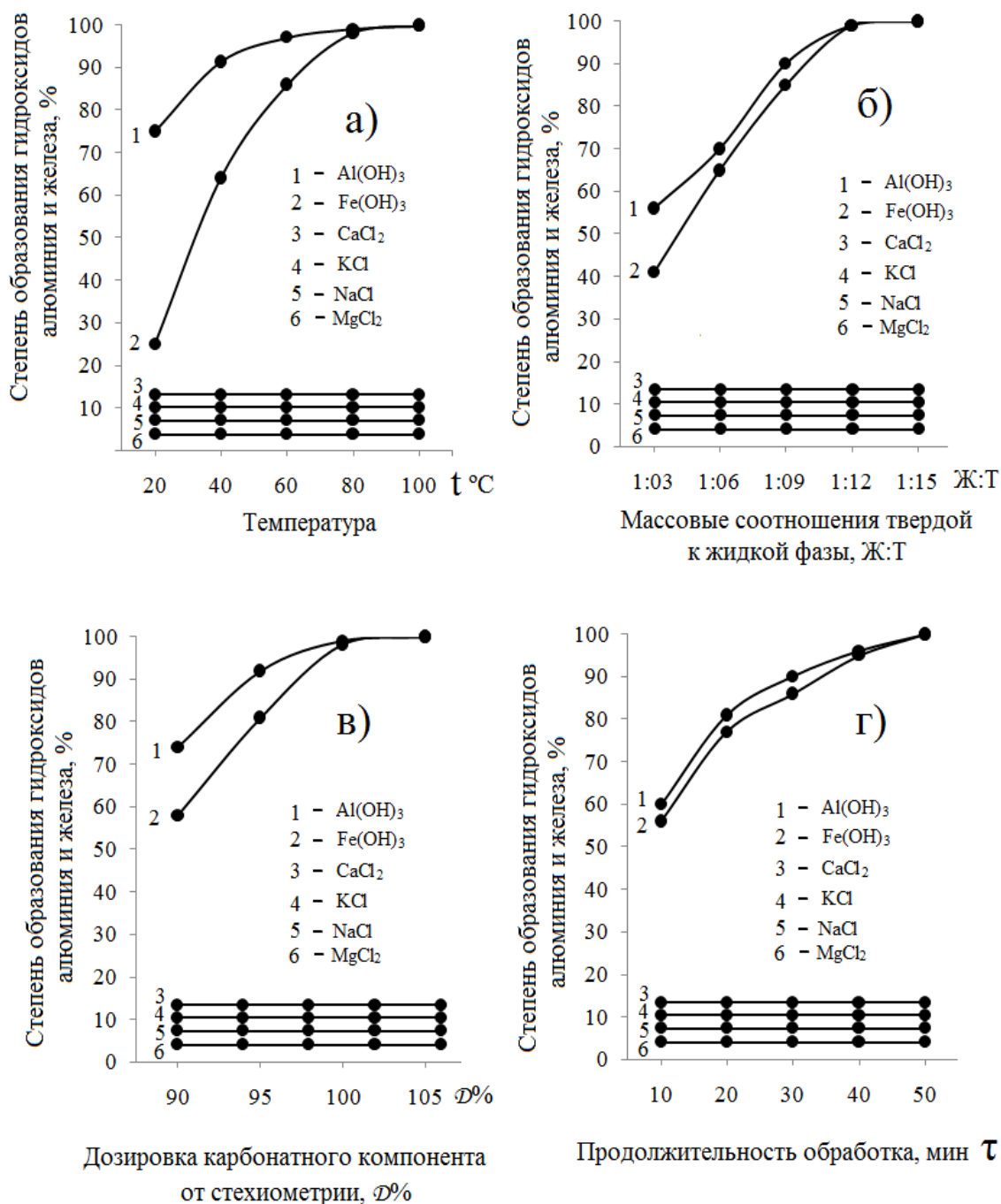


Рис.7. Зависимость степени образования гидроксидов алюминия, железа, и степени извлечения оксидов магния, натрия, калия и кальция от различных факторов: а- температура карбонатной обработки; б- массовой соотношении жидкой к твердой фазе; в- дозировка карбоната магния; г- длительности процесса карбонатной обработки.

Дозировка карбонатного материала выше или ниже значения стехиометрически необходимого количества отрицательно влияет на

степень образований гидроксидов алюминия и железа, а также экономические показатели процесса.

Влияние продолжительности карбонатной обработки на степень образования $Al(OH)_3$ и $Fe(OH)_3$ можно проследит на рис.7г, где максимальное значение степени образования гидроксидов находится в пределах 40-60 мин.

Таблица

Влияние физико-химических факторов на степень образования $Al(OH)_3$ и $Fe(OH)_3$ при обработке нитратов доломитом

№ п/	Температура обработки, °С	Длительность процесса, мин	Соотношение Ж:Т	Дозировка доломита $CaMg(CO_3)_2$, %	Степень образования гидроксидов, %	
					$Al(OH)_3$	$Fe(OH)_3$
1	2	3	4	5	6	7
1.	80	50	10:1	100	95,1	85,1
2.	100	50	10:1	100	98,9	98,6
3.	100	10	10:1	100	39,9	32,4
4.	100	30	10:1	100	89,6	79,8
5.	100	40	10:1	100	99,1	98,6
6.	100	50	10:1	100	99,6	99,8
7.	90	50	1:1	100	75,8	59,6
8.	90	50	4:1	100	87,8	68,7
9.	90	50	8:1	100	98,5	98,1
10.	90	50	12:1	100	99,7	99,5
11.	100	60	9:1	90	88,2	79,5
12.	100	60	9:1	105	99,7	99,8

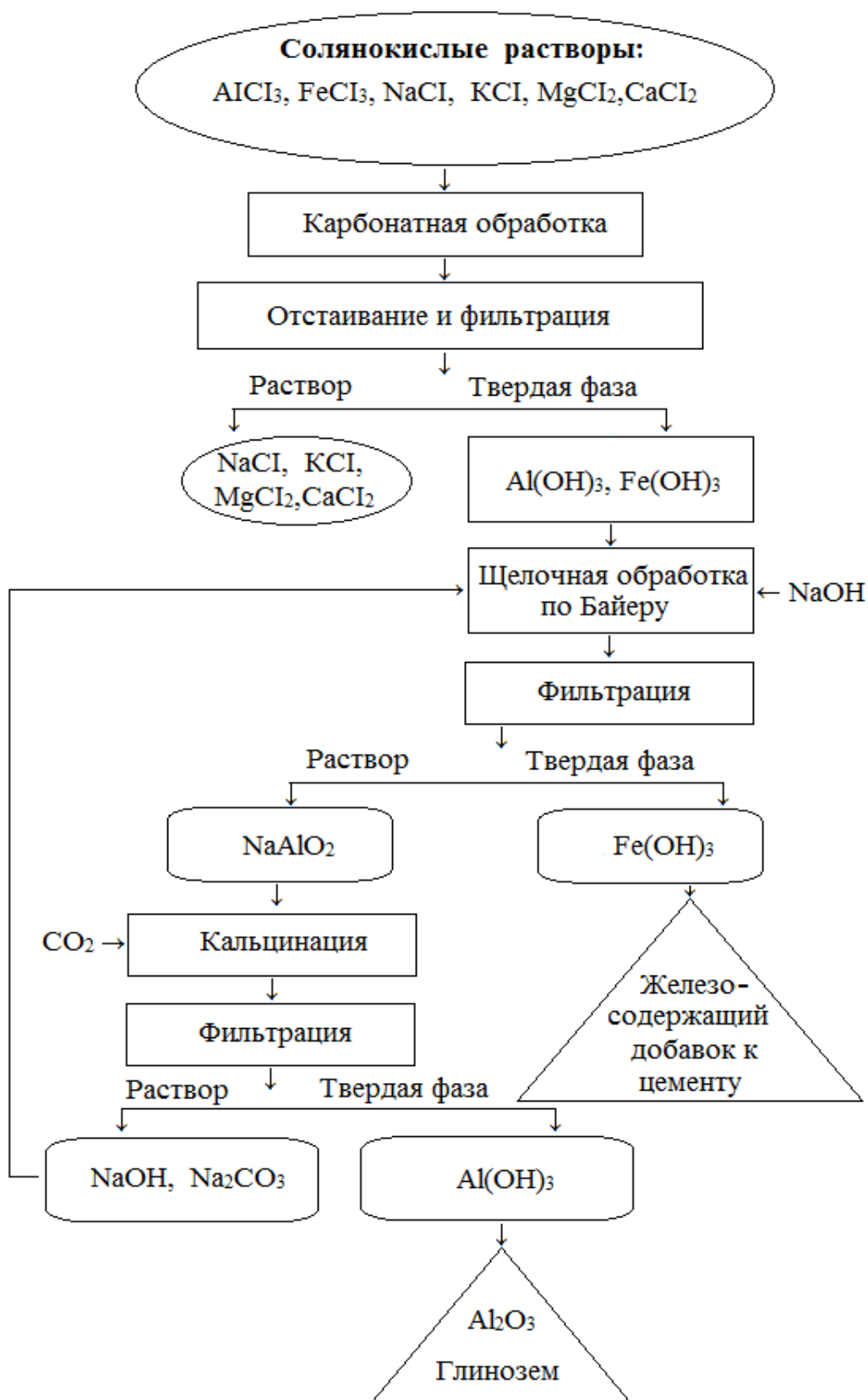


Рис.8. Технологическая схема получения глинозёма из солянокислых солей алюминия

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Запольский, А.К. Сернокислотная переработка высококремнистого алюминиевого сырья/А.К.Запольский, Киев:Наукова думка,1981-208 с.
2. Лайнер, Ю. А. Комплексная переработка алюминийсодержащего сырья кислотными способами / Ю.А. Лайнер - М. : Наука, 1982. - 208 с.
3. Назаров, Ш.Б. Селективные методы разложения высококремнистых алюминиевых руд минеральными кислотами / Ш.Б. Назаров, Х.С. Сафиев, У.М. Мирсаидов. - Душнбе: Дониш, 2008.- 237с.
4. А.с. 1161467 (СССР). Способ получения глинозема из высококремнистого алюминийсодержащего сырья / Л.Г.Романов, Г.О.Малыбаева, С.С.Нуркеев.- Оpubл. в Б.И., № 22, 1985.
5. А.с. 1258815 (СССР). Способ получения глинозема / Г.О.Малыбаева, Л.Г. Романов, С.С. Нуркеев.- Оpubл. в Б.И., № 35, 1986.
6. Назаров, Ш.Б., Переработка сульфатов алюминия на глинозём/ Ш.Б. Назаров, Х.Ш. Гулахмадов, М.М. Хакдодов Ш.Г. Аминов // Журнал прикладной химии. - 2001. -Т.74. -Вып. 8. - С.1356-1358.
7. Назаров, Ш.Б. Переработка хлорида алюминия на глинозём / Ш.Б.Назаров, А.К. Запольский, О.Х.Амиров//Журнал прикладной химии. -2000. -Т.73. - Вып.2. - С.324 - .327.