

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ СССР
ЕРЕВАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

МХИТАРЯН П. К.

**ПОЛУЧЕНИЕ ГЛИНОЗЕМА ИЗ ГЛИН
ТУМАНЯНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ
АРМЯНСКОЙ ССР**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации, представленной на соискание ученой степени
кандидата химических наук.

ЕРЕВАН—1958

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ СССР
ЕРЕВАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

МХИТАРЯН П. К.

165
**ПОЛУЧЕНИЕ ГЛИНОЗЕМА ИЗ ГЛИН
ТУМАНЯНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ
АРМЯНСКОЙ ССР**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации, представленной на соискание ученой степени
кандидата химических наук.

ЕРЕВАН—1958



Работа выполнена в Московском институте цветных металлов и золота имени М. И. Калинина.

Научные руководители:

доктор-профессор В. А. Пазухин
доктор-профессор А. И. Лайнер

ВВЕДЕНИЕ

Коммунистическая партия и Советское правительство уделяют огромное внимание мощному подъему производства всех видов цветных металлов и, в частности, алюминия, о большом значении которого для народного хозяйства распространяться здесь нет нужды.

В алюминиевой промышленности основным и лимитирующим звеном является производство глинозема, основанное до сих пор, главным образом, на обработке бокситов растворами едкого натрия, или спеканием их с содой и известняком. При этом затраты на соду или едкую щелочь составляют существенную долю общей стоимости производства глинозема. Отсюда возникает необходимость замены относительно дорогих щелочей более дешевым природным сульфатом натрия или же поваренной солью.

Об использовании богатых ресурсов минерального сырья Н. С. Хрущев в своем докладе на Пленуме ЦК КПСС 6 мая 1958 г. указывал: «Для развития химической промышленности должны быть использованы также богатые ресурсы минерального сырья: фосфориты, сера, калийные соли, апатиты, сульфат натрия, поваренная соль и другие полезные ископаемые... Ресурсы поваренной соли и сульфата натрия исчисляются десятками миллиардов тонн».

Следует отметить, что, несмотря на многочисленные исследования, замена щелочей сульфатом натрия или поваренной солью не дала еще положительных результатов как в зарубежной практике, так и в СССР. Все исследователи в этой области шли в основном по пути спекания алюми-

ниевых руд с сульфатом натрия и углем в присутствии водяных паров или без них, с избытком воздуха или без него. При этом выход глинозема в лучшем случае доходил до 85 %, а алюминиевые растворы получались загрязненными кремнеземом (при больших содержаниях последнего в руде) и сульфатом железа, что весьма затрудняло и удорожало их очистку, необходимую для получения пригодного в алюминиевой промышленности глинозема. Сода, как побочный продукт, получилась также сильно загрязненной сульфатом натрия.

Сульфатный способ оказывается совершенно непригодным при использовании небогатых глиноземом руд.

В СССР в глиноземном производстве до сих пор используются в основном высокосортные бокситы, запас которых не столь велик, чтобы удовлетворять растущий спрос алюминиевой промышленности. Кроме того, месторождения бокситов распространены лишь в немногих местах нашей страны. Отсюда возникает другая необходимость—расширение сырьевых баз глиноземного производства.

В этом направлении исследователями были достигнуты некоторые результаты: обработка кремнеземистых алюминиевых руд минеральными кислотами дала хороший выход глинозема. Однако в этом случае глинозем оказывается загрязненным окислами железа. Между тем, очистка исходных растворов, промежуточных солей или глинозема от примеси железа связана с большими трудностями и усложняет производственные процессы.

Расширению сырьевых баз в известной мере способствует развивающееся в СССР производство глинозема из нефелинов, а также намеченное использование для этой цели алунитов.

Для получения глинозема из нефелиновых сиенитов членом-корреспондентом Академии наук Армянской ССР М. Г. Манвеляном разработан оригинальный метод. С точки зрения комплексной обработки сырья и использования его

составных частей этот метод имеет большое теоретическое и практическое значение.

Однако радикальным решением вопроса нужно считать промышленную разработку более дешевых и простых способов, которые могли бы полностью удовлетворить вышеупомянутым требованиям в отношении производства глинозема из наиболее широко распространенных алюмосиликатов, в том числе из глин или из зол каменных углей.

Таким образом, перед современным глиноземным производством стоят две большие задачи: 1) замена дорогостоящего едкого натрия и соды дешевым природным сульфатом натрия или же поваренной солью; 2) расширение сырьевых баз глиноземного производства за счет широко распространенных в природе кремнеземистых алюмосиликатов.

Целью настоящей работы является разработка таких методов получения глинозема, которые позволят вплотную приблизиться к решению этих задач.

Наше исследование показало, что наиболее приемлемым методом получения глинозема из кремнеземистых алюмосиликатов является следующий вариант.

В первой, кислотной, стадии обработки руд моногидратом серной кислоты обеспечивается возможность использования самых разнообразных алюминиевых руд, содержащих любое количество кремнезема.

Получаемый от кислотного передела сернокислый алюминий загрязнен, как обычно, примесью солей железа.

Во второй, щелочной, стадии спекается сернокислый алюминий, полученный от кислотного передела, вместе с сульфатом натрия и углем в струе окиси углерода и водяного пара. Образовавшийся при этом алюминат натрия подвергается дальнейшей обработке обыкновенным путем, что дает чистый глинозем и соду.

Данная схема подробно разработана в настоящей диссертации применительно к глинам Туманянского месторождения Армянской ССР, причем в первой, кислотной, стадии

мы спекали глину с поваренной солью и серной кислотой, чтобы увеличить извлечение глинозема под влиянием выделяющегося хлористого водорода. Одновременно за счет разложения поваренной соли обеспечивается присутствие определенного количества сульфата натрия, необходимого для щелочной части процесса.

Диссертация состоит из 9 глав:

I. *Введение.*

II. *Глины Туманянского месторождения.* В этой главе вкратце охарактеризованы глины по минералогическому составу, генезису и физико-химическим свойствам.

III. *Получение глинозема из алюминиевых руд.* На основании литературных данных здесь подробно рассмотрены способы спекания сульфатных шихт и поведение сульфата натрия в разных условиях ведения этого передела, а также влияния побочных обстоятельств на образование алюмината натрия.

IV. *Исторические данные о сульфатных шихтах и их критическая оценка.* Здесь обобщена вся литература, в том числе патентная, о сульфатных шихтах; причем впервые обширный материал классифицирован по числу компонентов и всем предложенным способам дана оценка.

V. *Исторические данные о кислотных методах производства глинозема и их критическая оценка.* Глава также содержит классификацию и обзор всех предложенных кислотных методов с критической их оценкой.

VI. *Экспериментальная часть.* Она содержит подробное описание методики проведенных нами работ.

VII. *Кислотная часть обработки глин Туманянского месторождения Армянской ССР.* В ней изложены результаты изучения влияния моногидрата серной кислоты и поваренной соли на разложение туманянской глины и на выход сернокислого глинозема при обработке сухим способом — спеканием при 450—500°. Это дало возможность установить оптимальные условия для кислотного передела.

VIII. Щелочная часть процесса обработки глин Туманянского месторождения. В главе приведены результаты наилучших условий спекания смеси сульфатов алюминия и натрия с углем в присутствии окиси углерода и водяных паров, а также результаты изучения влияния кислорода и сернистого газа на разложение алюмината.

IX Общие выводы.

В диссертации 187 страниц машинописного текста, 21 таблица и 17 рисунков.

Методика работы

Исходными материалами для кислотной части работы послужили:

глина Туманянского месторождения с содержанием Al_2O_3 25 %;

серная кислота с удельным весом 1,84;

хлористый натрий—химически чистый;

безводный сульфат натрия, чистый, для анализов—98,5 %;

бисульфат натрия $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ —96 %.

Твердые материалы предварительно измельчались и просеивались через сито 150 меш.

Исходными материалами для щелочной части работы послужили:

безводный сульфат алюминия с содержанием 25 % Al_2O_3 ;

безводный сульфат натрия—98,5 %;

окись алюминия—96 %;

технический гидрат окиси алюминия—64,5 % Al_2O_3 ;

древесный уголь: зольность—2 %

углерод—75 %

ППП—23,1 %

Материалы измельчались до 150 меш.

В кислотной части опыты проводились следующим образом. Навеску глины смешивали в фарфоровом тигле с

соответствующим количеством поваренной соли, а затем осторожно, по частям, приливали нужное количество концентрированной серной кислоты с одновременным перемешиванием.

Тигель со смесью сперва осторожно подогревали до удаления части хлористого водорода—до прекращения всучивания, в сушильном шкафу, иногда на песчаной бане.

После затвердевания смесь ставили в холодную муфельную печь, в которой она постепенно нагревалась до $280-300^{\circ}$ и выдерживалась при этой температуре в течение 20 минут, после чего медленно поднимали температуру до нужного уровня и оставляли в таком состоянии в течение заданного времени.

При $280-300^{\circ}$ мы выдерживали спек в течение 20 минут, чтобы успела реагировать на окись алюминия та часть серной кислоты, которая находится в реакционной массе в несвязанном виде, и могла улетучиться при большом нагреве. После охлаждения спек выщелачивали 1,5%-ным раствором серной кислоты и постоянно помешивали его в течение 30 минут при $80-85^{\circ}$. При выщелачивании отношение твердого к жидкому составляло примерно 1 : 15. Затем горячая пульпа отфильтровывалась, раствор и промывные воды смешивались и доводились водой до метки в мерной колбе на 500 мл. В растворе определялось содержание Al_2O_3 , Fe_2O_3 , иногда также SiO_2 обыкновенным путем.

Опыты во второй щелочной части проводились следующим образом. Соответствующее количество необходимых материалов смешивалось в ступке так, чтобы смесь совершенно стала однородной. От этой смеси брали навески в корундовых лодочках и помещали в холодную трубчатую печь, постепенно нагревая ее до 1000° . Затем в течение 30 минут через печь пропускались соответствующие газовые смеси, поддерживая там все время одну и ту же температуру.

По окончании спекания выключалась печь и охлаж-

денный спек выщелачивался слабым раствором едкой щелочи (10 гр/литр). Пульпа постоянно помещивалась в течение 30 минут при 90—95° и при исходном отношении твердого к жидкому примерно как 1 : 30.

По окончании выщелачивания горячая пульпа отфильтровывалась, раствор и промывные воды смешивались и доводились водой до метки в мерной колбе на 500 мл для последующего определения в растворе Al_2O_3 , Na_2O , (общая, щелочная и карбонатная) Na_2SO_4 и суммы Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Na_2S .

III. Результаты исследования

Наши опыты, касающиеся кислотного процесса обработки глин, отчетливо показали, что предложенный Ф. Н. Строковым способ спекания алунита и серицита с бисульфатом натрия и моногидратом серной кислоты вполне применим для переработки тумаянской глины, причем оптимальной продолжительностью спекания оказался один час при 400—450° вместо рекомендуемых Строковым 35 минут при 280°.

При спекании тумаянских глин с моногидратом серной кислоты хорошие результаты получаются в случае добавки к глине поваренной соли в молекулярном отношении $\text{NaCl} : \text{H}_2\text{SO}_4 = 2 : 4$ или $2 : 6$; выход глинозема при этом увеличивается на 5—6 %. Это, по-видимому, объясняется тем, что в присутствии поваренной соли или других солей щелочных металлов облегчается разрушение каолинового ядра в результате взаимодействия между ними. Освобождающаяся здесь окись алюминия уже легко извлекается даже разбавленными кислотами, что вполне согласуется с литературными данными.

Добавка поваренной соли обеспечивает не только образование алюмино-натриевых квасцов, которое необходимо для их выпадения из охлажденного раствора выщелаченного спека.

Одновременно получается нужное молекулярное отношение $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 : 1$ для последующего спекания обожженных квасцов с углем и перехода всего глинозема в алюминат натрия.

На основе экспериментального изучения установлено, что увеличение извлекаемого глинозема зависит как от присутствия в спеке солей щелочных металлов (NaCl , Na_2SO_4), так и от выделяющегося в процессе хлористого водорода, имеющего активизирующее влияние на окись алюминия.

Произведенные опыты показали, что при спекании глины с моногидратом серной кислоты в присутствии поваренной соли оптимальным условием нужно считать 450° при одночасовой выдержке. Дальнейшее повышение температуры связано с разложением образующегося сульфата алюминия и, следовательно, с потерей серной кислоты.

Обращает на себя внимание тот факт, что при спекании предварительно обожженной глины в присутствии поваренной соли, в тех же условиях выход глинозема увеличивается до 94—96 %, а при спекании его только с серной кислотой извлечение глинозема составляет не более 90 %. Увеличение извлекаемого глинозема при предварительном обжиге глин легко объясняется, если учесть, что в стадии дегидратации каолиновое ядро разлагается на свободные окислы (Соколов, Тамман, Папе), а освобождающаяся окись алюминия гораздо легче вступает в реакцию с серной кислотой.

* * *

В опытах, касающихся щелочного процесса получения глинозема, мы должны были установить оптимальные условия для наиболее полного превращения в алюминат натрия смеси сульфатов алюминия и натрия ($\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 1,1$) при спекании их с углем.

В литературе имеются многочисленные исследования по вопросу спекания окиси или гидроокиси алюминия с сульфатом натрия и углем с целью получения растворимого

алюмината натрия. Однако эти работы не привели к положительным результатам. Что же касается спекания сульфатов алюминия и натрия с углем в соответствующих условиях, то по этому вопросу в литературе нет никаких данных. Поэтому мы попытались установить поведение сульфата алюминия в разных условиях спекания с сульфатом натрия и углем.

В диссертации приводятся результаты наших исследований, показывающие, что сульфат алюминия при спекании с сульфатом натрия в заданных условиях гораздо легче, чем окись или гидроксид алюминия, и почти полностью превращается в растворимый в воде алюминат натрия.

При спекании сульфатных шихт важное значение имеют условия спекания; главные из них: дозировка восстановителя, температура спекания и газовая среда в печном пространстве.

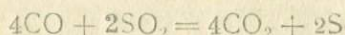
Как показывают литературные данные, чистый сульфат натрия и окись алюминия не взаимодействуют даже при высоких температурах; для протекания реакции между ними требуется восстановить сульфат натрия до сульфита или сульфид натрия. С этой целью восстановитель на сульфат натрия дозируется в разных количествах и подавался в один раз в процессе спекания, обыкновенно сначала. Наши же опыты, произведенные как в электрической тигельной, так и в трубчатой печи, показали, что вводимый в смесь восстановитель при спекании сгорает в течение первых 8—10 минут, после чего спек нагревается уже в отсутствии угля, т. е. в условиях, способствующих обратному окислению сульфита или сульфида натрия в трудноразлагаемый сульфат, вследствие чего при выщелачивании спеков получается небольшой выход глинозема.

Исходя из этого, мы стремились создать соответствующие условия, чтобы предотвратить окисление сульфита в сульфат. С этой целью в печном пространстве при спекании был создан постоянно действующий восстановительный

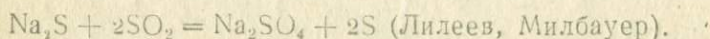
процесс, который осуществлялся пропусканием окиси углерода в герметически закрытой трубчатой печи в течение 30 минут, с одновременным пропусканием в печь вместе с окисью углерода также перегретого водяного пара.

Опыты убедительно показали, что в таких условиях сульфат алюминия практически почти полностью превращается в растворимый алюминат натрия; выход глинозема в виде алюмината доходит до 99 %, а выход соды—до 87 %. Такие результаты получились благодаря применению окиси углерода как постоянно действующего восстановителя.

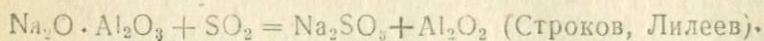
Очевидно, что положительная роль окиси углерода при спекании сульфатных шихт сводится, главным образом, к устранению вредного действия находящегося в печном пространстве сернистого газа, взаимодействуя с ним по реакции:



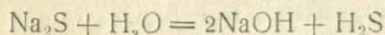
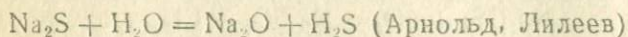
и к тому, чтобы не допустить окисления сульфидов до трудноразлагаемого сульфата по реакции:



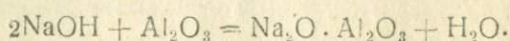
С другой стороны, окись углерода исключает возможность разложения образующихся алюминатов под влиянием сернистого газа, что имело место при его отсутствии по реакции:



Что касается водяных паров, то их роль сводится к гидролитическому разложению сульфида натрия и к удалению серы из реакционной среды:



Освобождающаяся окись натрия здесь легко вступает в реакцию с окисью алюминия и образует алюминат натрия:

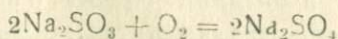
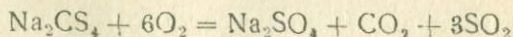
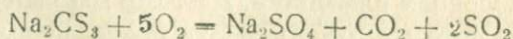
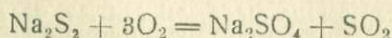


Следовательно, применение водяных паров также способствует увеличению выхода глинозема и, с другой стороны, обеспечивает получение безсульфидных спеков.

Опытами установлено, что лучшие результаты безсульфидных спеков получаются, если после восстановительного спекания, происходящего в токе окиси углерода и водяных паров, нагревание спека продолжать еще 20—30 минут только в токе водяных паров. Таким образом содержание сульфидов в спеке можно довести до нуля. Лучшие результаты были получены при парциальном давлении окиси углерода в 404,8 мм и при концентрации водяных паров 0,29 гр/литр и скорости газовой смеси 150 мл/мин.

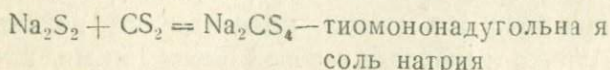
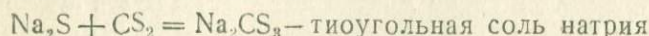
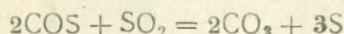
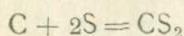
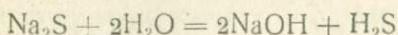
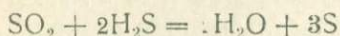
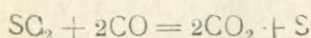
Проведенные нами опыты далее показывают, что продолжительное нагревание при высоких температурах с одновременным доступом воздуха разрушает не только алюминатные спеки, содержащие сульфиды железа, как указывают Строков и Лилеев, но и спеки, совершенно не содержащие таковых.

В данном случае разложение спеков происходит, по видимому, под влиянием сернистых газов, образующихся в результате разложения содержащихся в спеках натриевых солей тиоугольной и тиомононадугольной кислоты. Разложение этих солей в процессе их окисления происходит по реакциям:



Образование таких солей в спеках в ходе восстанови-

тельного процесса не вызывает сомнения, так как в среде имеется сульфид натрия, а остальные исходные продукты получаются в процессе:



Нужно учесть, что присутствие кислорода в процессе спекания всегда понижает выход глинозема, что объясняется окислением всех сернистых соединений и выделением сернистого газа, который разлагает образующиеся алюминаты.

Нами установлено, что при спекании смеси сульфатов алюминия и натрия с углем в присутствии окиси углерода и водяных паров практически полностью извлекается глинозем. В тех же условиях спекания сульфата натрия с окисью или гидроокисью алюминия глинозем извлекается в значительно меньших количествах. Это—результат того, что окись алюминия в сернокислом алюминии находится в более активной, реакционноспособной форме, чем в глиноземе или в гидроокиси алюминия. Поэтому мы рекомендуем широко распространенные в природе низкосортные алюминиевые руды превращать в сульфат алюминия путем обработки их серной кислотой. Затем, соблюдая заданные условия, полученный сульфат алюминия спекать с сульфатом натрия, являющимся хорошим заменителем дорогостоящей соды. Предложенный нами комбинированный способ обра-

ботки глин даст возможность получить пригодный для алюминиевой промышленности глинозем и ряд ценных побочных продуктов—соду, серу, соляную кислоту и силикагель.

ВЫВОДЫ

1. Наше исследование, а также обобщение литературных источников по кислотной и щелочной части переработки глин показывают, что комбинированная переработка с использованием всех ценных составных частей исходных материалов для получения пригодного в алюминиевой промышленности глинозема и ряда побочных продуктов может оказаться весьма рентабельной.

2. Комбинированный кислотно-щелочной метод, по сравнению с существующими, является более гибким и выгодным. Он с успехом может быть применен при переработке самых разнообразных алюмосиликатных пород—глины, серицитов, лейцитов, алунитов и др.

3. Комбинированный метод позволяет в щелочной части переработки глин вместо соды использовать природный сульфат натрия, а там, где его нет, можно получить попутно при спекании руды с серной кислотой с добавкой поваренной соли.

4. При комбинированном способе обеспечивается получение чистого глинозема, свободного от кремнезема и окислов железа, что очень важно, т. к. применение в отдельности кислотных и щелочных методов не дает таких результатов.

5. Из опытов кислотной части комбинированного способа вытекает, что лучшие результаты получаются при обработке обожженных глин моногидратом серной кислоты с добавкой поваренной соли.

6. По щелочной части способа установлено:

а) Спекание смеси сульфатов натрия и алюминия с углем дает хороший результат в среде окиси углерода. При

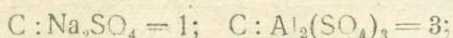
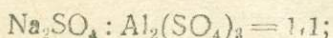
этом сульфат алюминия практически полностью превращается в алюминат натрия;

б) В присутствии окиси углерода устраняется вредное действие сернистого газа и исключается возможность разложения образовавшегося алюмината при спекании;

в) Продолжительное нагревание спека в условиях высокой температуры и доступа воздуха разрушает алюминатные спекы, не содержащие сульфидов железа;

г) Доступ воздуха при спекании смеси сульфатов всегда вызывает понижение извлекаемого глинозема;

д) Лучшие результаты спекания шихт получаются при дозировке:



е) В случае спекания железисто-глиноземно-сульфатных шихт имеют место потери щелочи, что является результатом образования двойных сульфидов железа и натрия;

ж) Окись алюминия в сульфате алюминия находится в более активной, реакционноспособной форме, чем в глиноземе и в гидроксиде алюминия.

* * *

Основное содержание диссертации опубликовано в статьях:

1. О восстановительном обжиге смеси сульфатов алюминия и натрия с получением растворимого в воде алюмината. «Металлургия цветных металлов». Сборник научных трудов Института цветных металлов и золота, № 26, Москва, 1957 г.

2. Восстановительный обжиг смеси сульфатов алюминия и натрия с получением растворимого в воде алюмината. Журнал «Цветные металлы», № 11, 1957 г. Metallurgizdat, Москва.

165

ВФ 08344

Заказ 306

Тираж 150

Типография Издательства Ереванского государственного университета,
Ереван, ул. Кирова, 12.