УДК 669.712.1

ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ СПЕКАНИЯ ЩЕЛОЧНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ И ГИДРОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ СПЕКОВ

В.М.СИЗЯКОВ, *д-р техн. наук, профессор, kafmetall@mail.ru*
Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург, Россия

Щелочные алюмосиликаты как комплексное минеральное сырье представляют значительный интерес для алюминиевой, химической промышленности и производства строительных материалов. Они широко распространены в земной коре, характеризуются сложностью вещественного состава и переменным содержанием основных компонентов – глинозема, щелочей и кремнезема; часто залегают там, где в силу геологических условий отсутствуют бокситы, например в США, Канаде, Венесуэле, Мексике, Иране, Египте, Португалии, Испании, Болгарии и других странах.

В настоящее время экономический интерес для России представляют нефелины, которые играют большую роль в сырьевом балансе отечественной алюминиевой промышленности. Из-за ограниченных запасов бокситов доля глинозема, производимого из нефелинов, составляет 40 % и со временем будет только возрастать за счет вовлечения в производство новых месторождений щелочных алюмосиликатов. Многие зарубежные компании также проявляют интерес к комплексной переработке этого типа руд.

В основе технологии лежит способ спекания руды с известняком. В результате получают спеки, состоящие из алюминатов щелочных металлов и двухкальциевого силиката; спеки выщелачивают оборотными щелочно-алюминатными растворами, из растворов выделяют глинозем, соду и поташ. Двухкальциевый силикат (нефелиновый шлам) перерабатывают на портландцемент. Для исследованных спеков проявляется тенденция к повышению оптимальной температуры спекания со снижением в них содержания Al_2O_3. С увеличением силикатного модуля (м.о. SiO_2/Al_3O_3) в исходных щелочных алюмосиликатных шихтах температура спекообразования возрастает. Спеки на основе различных щелочных алюмосиликатов имеют отличающуюся микроструктуру, степень кристаллизации в них β-C_2S и алюмината натрия улучшается с уменьшением количества алюминатной фазы.

Результаты исследований свидетельствуют о весьма ограниченной растворимости алюминатной фазы в двухкальциевом силикате, что теоретически обосновывает достаточно высокий уровень химического извлечения полезных компонентов при переработке различных типов щелочных алюмосиликатов методом спекания.

Ключевые слова: щелочные алюмосиликаты, известняк, спекание, выщелачивание, глинозем, цемент, комплексная переработка.

Введение. Щелочные алюмосиликаты $(Na,K)_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}(2–6)SiO_2$ широко распространены в земное коре. Они характеризуются сложностью вещественного состава и переменным содержанием основных компонентов – глинозема, щелочей и кремнезема. К ним относятся нефелины, нефелиновые сиениты, лейциты, сынныриты, болгариты, различные полевые шпаты и другие аналогичные типы руд [4, 11]. Основные типы исследованных руд представлены в табл.1.

В настоящее время экономический интерес для России представляют нефелины, которые играют большую роль в сырьевом балансе отечественной алюминиевой промышленности.

В то время как мировая алюминиевая промышленность полностью базируется на использовании высококачественных бокситов, перерабатываемых наиболее простым и экономичным способом Байера, в нашей стране из-за ограниченных запасов байеровских бокситов доля глинозема, производимого из небокситового сырья – нефелинов – составляет 40 % [7]. Общий дефицит глинозема в России более 50 %, остальное – импорт, что опасно для такой стратегически важной отрасли, как алюминиевая промышленность. В такой ситуации вопрос импортозамещения зарубежного «бокситового» глинозема на отечественный «нефелиновый» глинозем очевиден.

Таблица 1

Вещественный состав основных типов щелочных алюмосиликатных руд ряда месторождений

Типы руд и месторождений	Количественно-минеральный состав, % по массе (с точностью до 1 %)							Химический состав, % по массе						Модули руды		
	Нефелин (лейцит, псевдолейцит)	Вторичные минералы по нефелину	Полевые шпаты		Темноцветные	Глиноземистые гидрослюды	Прочие (кварц)	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	Щелочной	Силикатный	Ферритный
			Щелочные	Плагиоклазы										$(Na, K)_2O/Al_2O_3$	SiO_2/Al_2O_3	Fe_2O_3/Al_2O_3
Кольский нефелиновый концентрат	60-70	10-15	3-15	–	5-10	–	1-3	28,5-29,0	44,0-44,5	3,3-3,5	1,0-1,5	12,0-12,5	7,0-7,6	0,94-1,0	2,62	0,08
Нефелин (уртиты) Кия-Шалтырское месторождение	50-60	10-40	Ед. зн.		15-20	–	3-10	27,0	40,3	4,5	7,8	11,2	2,9	0,8	2,53	0,11
Содалит-анальцимовые нефелиновые сиениты (Мексика, Сан-Карлос)	21	17	38	12	6	2	4	19,8-21,8	47,3-54,5	4,5-3,3	4,7-2,2	8,3-9,4	5,2-6,6	0,98-1,04	4,25	0,1-0,14
Лейцитовая порода (Италия, Сомма-Везувий)	(82)	1	8	6	3	–	–	22,4	55,0	1,0	1,5	1,3	17,8	0,94	4,17	0,02
Сыннырит (псевдолейцит) (Россия, Сыннырское месторождение)	(77)	3	14	–	5	–	1	22,1	54,0	1,7	1,1	0,7	18,0	0,95	4,15	0,04
Болгарит (Болгария, Болгарово)	–	–	44	36 (альбит)	11	6	3	17,4	59,1	3,5-4,2	1,7-2,0	4,5-5,4	7,6-6,6	0,92	5,76	0,12
Полевошпатовый концентрат (Венесуэла)	–	–	42	44 (альбит)	1	1	12	17,8	66,9	0,3	1,0	5,2	7,2	0,93	6,38	0,01
Порода коры выветривания щелочных сиенитов (Португалия)	–	–	57		10	32	1	23,3	54,8	3,8	0,6	2,1	6,7	0,46	3,99	0,1

В основе комплексной переработки нефелинов лежит мокрый способ производства [8]. Суть его заключается в термической высокотемпературной обработке (1300 °С) нефелино-известняковой шихты с влажностью 30 % в длинных вращающихся печах диаметром АМ 4-5×150 – 180 м.

В результате разложения нефелина известняком получают алюминаты щелочных металлов и двухкальциевый силикат в виде спека:

$$(Na,K)_2O\cdot Al_2O_3\cdot 2SiO_2 + 4CaCO_3 \rightarrow (Na,K)_2O\cdot Al_2O_3 + 2(2CaO\cdot SiO_2) + 4CO_2\uparrow.$$

Алюминаты щелочных металлов перерабатываются гидрохимическим щелочным способом на глинозем, соду, поташ. Двухкальциевый силикат (нефелиновый шлам) с добавкой известняка используют для производства портландцемента.

В принципе перспективы развития отечественной минерально-сырьевой базы производства глинозема в значительной степени связаны с освоением ресурсов низкосортного алюминиевого сырья природного и техногенного происхождения. Имеются еще важные обстоятельства, которые повышают актуальность выбранной тематики, делают ее привлекательной и для зарубежных алюминиевых и химико-металлургических компаний.

Щелочные алюмосиликатные руды широко распространены не только в России, но и в других регионах мира. Они часто залегают там, где в силу геологических условий отсутствуют бокситы, например в США, Канаде, Венесуэле, Мексике, Аргентине, Иране, Пакистане, Египте, Испании, Португалии, Болгарии и других странах. Практически всем массивам этих видов сырья свойственны большие запасы, а также благоприятные горно-технические условия, позволяющие вести открытую разработку месторождений.

Большой опыт, накопленный нами в ходе выполнения работ по изучению пригодности различных типов щелочных алюмосиликатов отечественных и зарубежных месторождений к промышленному использованию, позволяет выявить общие химико-технологические закономерности комплексной переработки, что повышает надежность полученных результатов и расширяет возможности вовлечения в сферу производства бедного алюминийсодержащего сырья с получением продуктов высокого качества [6].

Конкурентоспособность комплексной технологии щелочных алюмосиликатов может быть существенно повышена на основе разработок Горного университета, где предусмотрен переход на «сухой» способ спекания с полной диверсификацией производства, что при прочих равных условиях обеспечивает снижение расхода топлива на 30 %, увеличение производительности печных агрегатов примерно в 3 раза и выпуск новой продукции с высокой добавленной стоимостью [8].

Методика исследований. Исследования по спеканию шихт на основе различных типов щелочных алюмосиликатов проводили в печи с программным управлением в широком температурном интервале 1200-1350°С с варьированием щелочных модулей (м.о. $R_2O/(Al_2O_3+Fe_2O_3)$) и постоянном известковом модуле (м.о.CaO/SiO_2), равном 2±0,02. В качестве карбонатной составляющей шихт во всех опытах использовали пикалевский известняк с содержанием SiO_2 1,8-2,0 %.

Корректировку щелочного модуля осуществляли с учетом возгона щелочных соединений в процесс спекания [10].

Статистическая обработка химических анализов промышленных шихт и спеков на содержание Na_2O и K_2O показывает, что в процессе спекания происходит снижение суммарного количества щелочей в шихтах на 1,5-4 %, т.е. щелочной модуль шихты всегда выше щелочного модуля спека на 0,015-0,04 ед., причем значительное количество возгонов приходится на соединения калия, что связано со структурой щелочных алюмосиликатов [1]. Корректировку щелочного модуля в лабораторных условиях достаточно осуществлять с учетом дефицита щелочи только в отношении Al_2O_3 и Fe_2O_3 в составе алюминатов $R_2O\cdot Al_2O_3$ и ферритов $R_2O\cdot Fe_2O_3$, исключая поправку на малые примеси сульфатов и хлоридов.

Дисперсность алюмосиликатных руд, по нашим данным [10], меньше влияет на улет щелочей при спекании шихт, чем тонина помола карбонатной составляющей. Для получения необходимой дисперсности шихты с целью уменьшения улета щелочей наилучшим образом подходит раздельная технология измельчения руды и известняка с получением заданной крупности: по руде остаток на сите 0,08 мм составляет 6-7 %; по известняку – 13-14 %.

Для определения оптимальной температуры спекания полученные спеки подвергали стандартному выщелачиванию. Условия стандартного выщелачивания: процесс осуществляется в мешалке, тонина измельчения спека 100 %, крупность фракции – 40 мкм; температура 70 °С, продолжительность 5 мин, Ж:Т = 5:1; концентрация исходного щелочного раствора 25 г/дм^3 $Na_2O_у$, 5 г/дм^3 $Na_2O_к$.

Одновременно определяли пористость спека методом парафинирования, принятом на производстве [2, 3]. Опыты по технологическому выщелачиванию проводили при параметрах, близких к промышленным: спек размалывали в шаровой мельнице при Ж:Т = 3:1 и температуре 80 °С в течение 10 мин, полученную пульпу сгущали и промывали в специальных цилиндрах, число степеней промывки в противотоке соответствовало 5, для интенсификации процесса в пульпу добавляли флокулянт (~20 г/т твердого).

В работе широко использовали следующие методы анализа: химический, рентгенофлуоресцентный, петрографический, ДТА, ИКС.

Результаты исследований и их обсуждение. В результате экспериментов было установлено, что обычная ненасыщенная шихта $R_2O/Al_2O_3 = 1 \pm 0{,}01$ и $CaO/SiO_2 = 2 \pm 0{,}02$, применяемая в России в промышленном масштабе для переработки богатых нефелиновых руд и концентратов (27-29 % $A1_2O_3$), в случае использования низкокачественного алюмосиликатного сырья не является оптимальной и требует корректировки.

Для анализа полученных результатов удобно провести деление всех изученных спеков условно на железистые (м.о. $Fe_2O_3/A1_2O_3 = 0{,}08 – 0{,}15$) и низкожелезистые (м.о. $Fe_2O_3/A1_2O_3 = 0{,}01 – 0{,}04$). В соответствии с этим к первой группе будут относиться спеки на основе следующих руд и концентратов: кольского нефелинового концентрата, кия-шалтырской руды, мексиканских нефелиновых сиенитов, португальских пород и болгаритов. Во вторую группу войдут спеки на основе концентратов от обогащения нефелиновых руд Сибири, а также сыннырита, итальянских лейцитов, венесуэльских полевошпатовых концентратов.

В табл.2 приведен химический состав некоторых типичных спеков I и II групп в сравнении с хорошо изученным промышленным спеком Пикалевского глиноземного завода.

Таблица 2

Химический состав спеков на основе различных щелочных алюмосиликатов

Исходная руда, концентрат	Химический состав спеков						R_2O/Al_2O_3	CaO/SiO_2
	Al_2O_3	R_2O	SiO_2	CaO	Fe_2O_3	п.п.п		
I группа								
Кольский нефелиновый концентрат	15,40	9,24	23,9	44,0	2,27	0,91	0,99	1,98
Мексиканский сиенит	10,5	6,96	27,35	51,66	2,08	0,78	1,09	2,01
Болгарит	8,23	5,38	27,99	52,33	2,1	0,22	1,08	2,0
II группа								
Венесуэльский полевошпатовый концентрат	7,53	4,53	29,6	54,96	0,45	0,7	0,99	1,99
Лейцит	10,6	6,42	27,2	50,6	0,44	0,9	1,0	1,99

Исследования по обоснованию щелочных и известковых модулей различных шихт показали, что для I группы бедных по Al_2O_3 железистых спеков с целью обеспечения максимального извлечения полезных компонентов Al_2O_3 и R_2O требуется связать железо в два соединения – феррит кальция и феррит натрия, при этом достаточно ограничить дозировку оксида щелочного металла на соединения железа (40-60 %) от содержания их в шихте, на оставшуюся часть железа дозировать оксид кальция [9].

Одна из особенностей переработки бедных алюмосиликатных пород заключается в том, что без учета дополнительного ввода щелочей в железистые спеки I группы наблюдаются потери глинозема в составе магниевого алюмината $3MgO \cdot Al_2O_3$ (неперекрывающийся пик 2,67 Å) [6].

Другая особенность спекания всех низкокачественных щелочных алюмосиликатов связана с физико-химическими превращениями в процессе термообработки шихт. Начало взаимо-

действия в них сдвигается в область более низких температур в сравнении с промышленными шихтами Пикалевского глиноземного завода (ПГЗ) и Ачинского глиноземного комбината (АГК), что способствует образованию низкощелочных полиалюминатов и проявлению тенденции к уменьшению химического извлечения глинозема.

Для подтверждения сделанного вывода на рис.1 приведены участки термограмм болгаритовой шихты (кривая 1), шихты на основе мексиканского сиенита (кривая 2) и пикалевской шихты (кривая 3). Наибольшую термическую активность проявляет болгаритовая шихта, где содержание глинозема почти в 2 раза меньше, чем в пикалевской шихте (соответственно 5,8 % и 11,2 %). Мексиканская шихта (кривая 2) занимает по этому признаку среднее положение между болгаритовой и пикалевской шихтами.

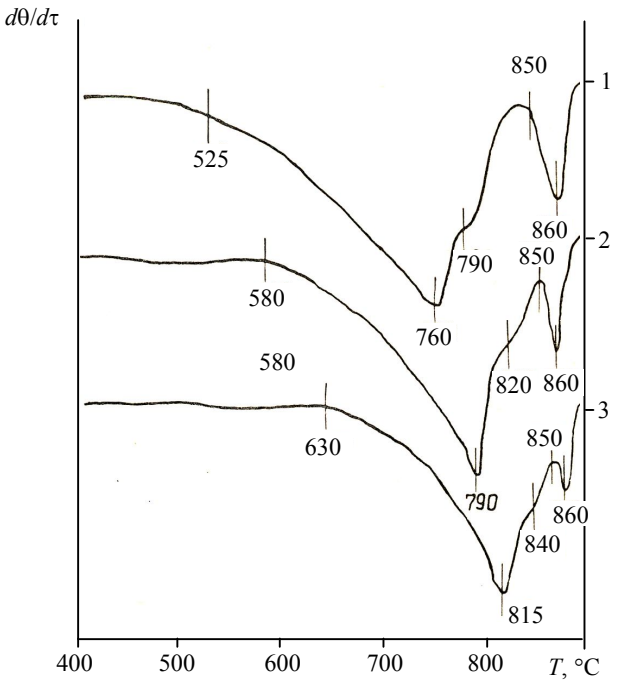


Рис.1. Влияние природы исходных щелочных алюмосиликатов на физико-химические превращения при термообработке различных глиноземсодержащих шихт

Шихты на основе: 1 – болгаритов; 2 – мексиканских нефелиновых сиенитов; 3 – кольского нефелинового концентрата

Для исследованных спеков проявляется тенденция к повышению оптимальной температуры спекания со снижением в них Al_2O_3. С увеличением силикатного модуля в исходных щелочных алюмосиликатах температура спекообразования возрастает. Так, для кия-шалтырской руды она ~1250 °С, пикалевского концентрата ~1275 °С, португальской породы ~1275-1300 °С, мексиканских нефелиновых сиенитов ~1300-1325 °С, болгаритов ~1325-1350 °С; для низкожелезистых руд и концентратов сохраняется аналогичная тенденция: температура спекания кия-шалтырского концентрата (30 % Al_2O_3) – 1300 °С, венесуэльского полевошпатного концентрата – 1350-1375 °С.

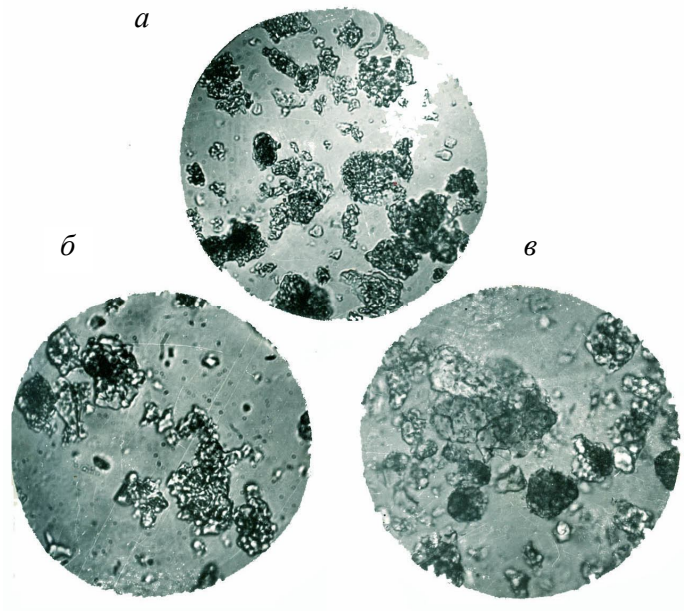


Рис.2. Микрофотографии спеков (× 450)

а – пикалевский; *б* – на основе мексиканских сиенитов; *в* – болгаритовый

По данным кристаллооптического анализа спеки на основе различных щелочных алюмосиликатов имеют несколько отличающуюся микроструктуру. Степень кристаллизации в них β-C_2S и алюмината натрия улучшается с уменьшением количества алюминатной фазы. Типичные микрофотографии спеков представлены на рис.2.

Анализируя качество исследованных спеков в соответствии с их фазовым составом и диаграммой состояния системы $Na_2O{\cdot}Al_2O_3$ –

$Na_2O{\cdot}Fe_2O_3$ – $2CaO{\cdot}SiO_2$ (рис.3), можно отметить, что фигуративные точки всех изученных спеков на основе различных щелочных алюмосиликатов расположены в поле первичной кристаллизации двухкальциевого силиката – области *B*, расположенной выше эвтектической линии $Э_1$ – $Э_2$ и далеко за пределами области легкоплавких смесей и составов (заштрихованная область *A*), что объективно создает хорошие условия для получения их в промышленных условиях.

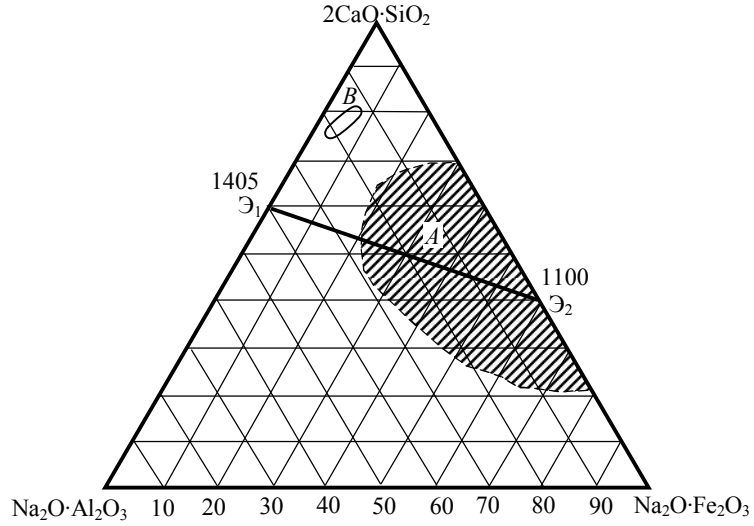


Рис.3. Область составов глиноземсодержащих спеков (*B*) в системе $Na_2O{\cdot}Al_2O_3$ – $2CaO{\cdot}SiO_2$ – $Na_2O{\cdot}Fe_2O_3$

Зависимость стандартного извлечения Al_2O_3 из спеков I и II групп от качества исходного сырья изображена на рис.4.

Полученные данные свидетельствуют о том, что с ухудшением качества сырья химическое извлечение полезных компонентов снижается довольно медленно: при изменении силикатного модуля от 2,5-2,6 (27-29 % Al_2O_3) до 6,4 (17,8 % Al_2O_3) стандартное извлечение глинозема снижается всего на 3-4 %, а щелочи еще меньше.

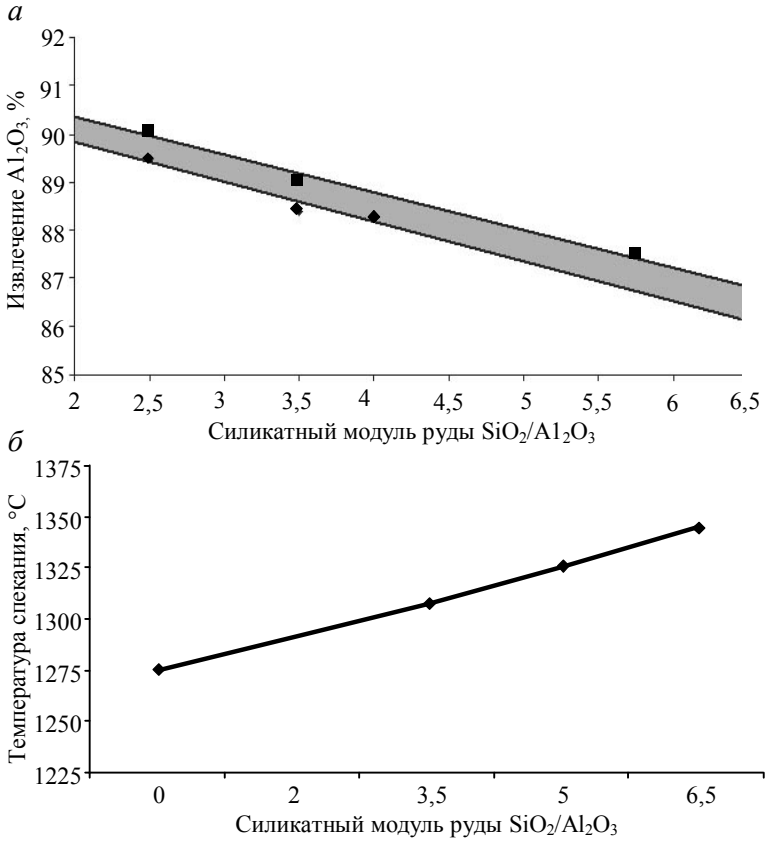


Рис.4. Зависимости стандартного извлечения Al_2O_3 (*а*) из спеков и температуры спекания (*б*) от качества сырья (м.о. SiO_2:Al_2O_3)

Выбор концентрации алюминатного раствора при выщелачивании спеков с различным содержанием Al_2O_3 зависит от ряда технологических и технико-экономических факторов: величины вторичных потерь Al_2O_3 и R_2O, зарастания конусов сгустителей, расхода пара и др.

В промышленной практике глиноземного производства концентрацию алюминатного раствора поддерживают на уровне 85-90 г/дм^3 Al_2O_3. Попытки повысить концентрацию при агитационном выщелачивании даже на небольшую величину 5-10 г/дм^3 Al_2O_3 не приводили к положительным результатам, главным образом, из-за ухудшения работы сгустителей.

Технологию выщелачивания спеков осуществляют в стержневых мельницах с последующими операциями сгущения и промывки шлама в сгустителях (при пятиступенчатой системе противотока), при этом Ж:Т в пульпе питания сгустителей равно 3:1 по спеку и 3,8:1 по шламу.

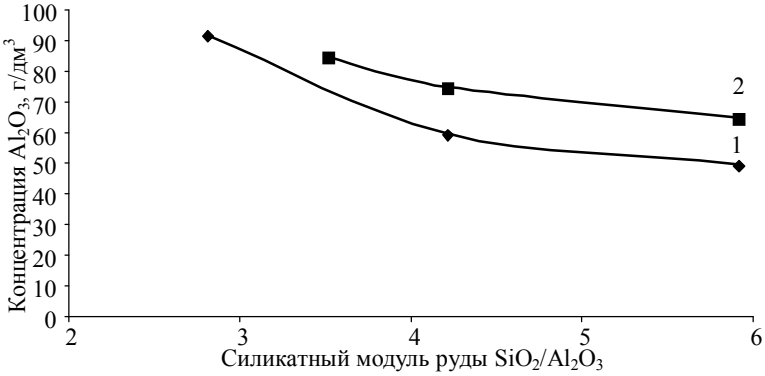


Рис.5. Зависимость концентрации алюминатного раствора от силикатного модуля руды: 1 – Ж:Т = 3; 2 – Ж:Т = 2,5

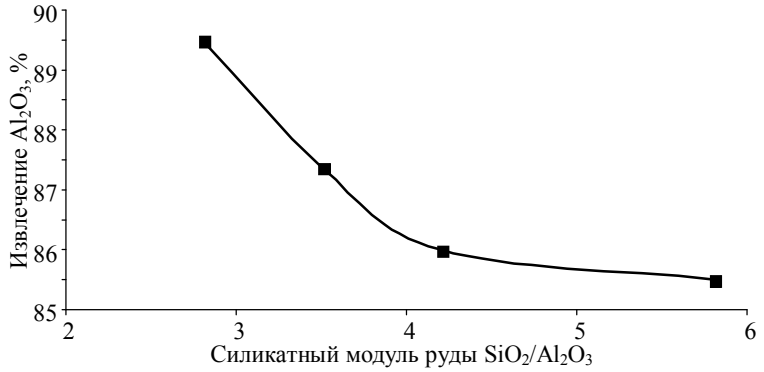


Рис.6. Зависимость технологического извлечения Al_2O_3 из спеков от силикатного модуля руды

Выбирая в качестве основного условия физического подобия работы сгустителей отношение Ж:Т в пульпе питания, получим зависимость концентрации алюминатного раствора от силикатного модуля спека (или все равно, что руды) (рис. 5, кривая 1). В соответствии с полученными данными концентрацию алюминатного раствора при переработке, например мексиканских сиенитовых спеков, должны поддерживать на уровне 58 г/дм^3 и болгаритовых – 47 г/дм^3 Al_2O_3 при каустическом модуле алюминатного раствора $\alpha_к$ = 1,5 (м.о. R_2O/Al_2O_3).

В то же время проведенные исследования по влиянию Ж:Т в пульпе питания на работоспособность сгустителей показали, что предельная величина этого отношения равна 2,0 [9]. Это дало возможность выбрать оптимальное отношение Ж:Т для выщелачивания бедных спеков, отвечающее 2,5 (по спеку), и повысить концентрацию алюминатного раствора на 25 % (рис.5, кривая 2).

Поверочные эксперименты подтвердили возможность повышения концентрации алюминатного раствора на указанную величину без снижения показателей извлечения полезных компонентов, для интенсификации процессов сгущения и промывки шлама использовали добавку флокулянта Alclar.

Все изученные бедные спеки отличаются достаточным уровнем пористости – 25-30 %, в отличие от нефелиновых спеков АГК и ПГЗ они практически не содержат фазы α'-C_2S, двухкальциевый силикат в них представлен β-модификацией, что свидетельствует о завершенности реакций в процессе спекания. Более стабильная структура двухкальциевого силиката оказывает благоприятное влияние на снижение уровня вторичных потерь и уменьшение концентрации вредной примеси – SiO_2 в алюминатном растворе.

На рис.6 представлена зависимость химического извлечения Al_2O_3 и R_2O при технологическом выщелачивании различных спеков от качества исходной руды (м.о. SiO_2/Al_2O_3). Полученные данные позволяют в корне изменить сложившееся мнение о невозможности переработки низкокачественных щелочных алюмосиликатов [6]. Из рисунка следует, что даже при существенном снижении качества исходного алюмосиликатного сырья, а именно уменьшении содержания в нем глинозема от 29-30 до 17,5 %, технологическое извлечение глинозема и щелочи снижается весьма незначительно и остается на уровне 84-85 %.

Химический состав шламов после технологического выщелачивания различных спеков представлен в табл.3. Как видно из таблицы, шламы от выщелачивания бедных спеков характеризуются меньшим абсолютным содержанием Al_2O_3 – на уровне 1,3-1,5 %, и что особенно важно, пониженным количеством щелочей – менее 1 % R_2O. К изученным рудам

применим принцип: чем беднее исходная руда, тем меньше полезных компонентов остается в шламе. Малое количество R_2O в шламах от переработки бедных пород благоприятно скажется на повышении качества попутной продукции – портландцемента [5].

Таблица 3

Химический состав шламов после технологического выщелачивания различных спеков

Исходная руда	Химический состав шламов, %					
	Al_2O_3	R_2O	SiO_2	CaO	Fe_2O_3	п.п.п
Кия-шалтырская	1,91	1,06	26,39	55,46	3,14	5,6
Мексиканский сиенит	1,38	0,92	32,24	60,26	2,32	1,48
Болгарит	1,31	0,87	31,34	58,6	2,9	1,93
Венесуэльский полевошпатовый концентрат	1,47	0,84	31,25	60,57	0,55	2,45

Для выяснения природы потерь Al_2O_3 и R_2O с различными шламами в составе твердого раствора на основе двухкальциевого силиката была сделана попытка выделения его из шламов в мономинеральном виде. Получение мономинеральной фазы достаточной степени чистоты было затруднено в силу ряда причин: малого размера зерен C_2S (≤ 12-15 мкм) и наличия между зернами тонких прослоек (1-2 мкм) новообразований, отделить которые от зерен C_2S не удается даже при очень тонком измельчении шламов.

Для исследования были выбраны два шлама: венесуэльский и кия-шалтырский. Тщательно растертые пробы отстаивались в тяжелых жидкостях с переменным удельным весом.

Исходя из значений удельного веса разделяемых фаз ($\gamma_{C_2S} = 3{,}28$ г/см^3, $\gamma_{CaCO_3} = 2{,}7$ г/см^3, гидросиликаты кальция и стекловата частицы $< 2{,}8$ г/см^3), на основе йодистого ($\gamma = 3{,}32$ г/см^3) и бромистого ($\gamma = 2{,}49$ г/см^3) метилена были составлены смеси тяжелых жидкостей с удельным весом от 2,85 до 3,10 г/см^3. Небольшое количество шлама (0,5-1 г) засыпалось в пробирки и заливалось тяжелой жидкостью. После перемешивания пробы отстаивались в течение 1-1,5 ч, затем верхняя, более легкая фракция, сливалась на фильтр, нижняя снова заливалась жидкостью и вновь отстаивалась.

Операцию декантации повторяли многократно, и это позволило получить двухкальциевый силикат с меньшим количеством примесей. Все операции проходили при постоянном петрографическом контроле. Для венесуэльского шлама была получена проба с наименьшим количеством примесей – 6-7 %, представленных прослойками гидросиликатов кальция ~ 3 % и стекла с низким (Ng ~ 1,530-1,540) показателем светопреломления ~2 %, предположительно калиево-кальциевого состава (60 % SiO_2, 19 % K_2O, 21 % CaO), а также железосодержащими фазами (феррит натрия и алюмоферрит кальция), доля которых не превышает 1 %. На основании данных химического анализа выделенной фракции C_2S и фазового состава, определенного петрографическим методом, рассчитывали состав твердого раствора на основе β-C_2S, принимая долю SiO_2 за 1.

Обогащение кия-шалтырской пробы потребовало большего времени из-за более мелкозернистой структуры и наличия бо́льшего количества примесных компонентов, степень чистоты выделенной фазы составила 89-90 %. Расчетное количество примесей в ней равнялось: стекло – 1,32 %, NF ~1 %; C_4AF ~ 1,5; CSH – 5 %, $CaCO_3$ – 1 %*.

Сводные данные по составу твердых растворов на основе двухкальциевых силикатов венесуэльского и кия-шалтырского шламов представлены в табл.4. Как следует из таблицы, доля Al_2O_3 в составе твердых растворов двухкальциевых силикатов, выделенных из венесуэльского и кия-шалтырского шламов, одинакова, но щелочи в двухкальциевом силикате венесуэльского шлама значительно меньше, что может служить подтверждением более активной термической диссоциации алюминатов щелочных металлов в бедных спеках.

* * NF – $Na_2O{\cdot}Fe_2O_3$; C_4AF – $4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}Fe_2O_3$; CSH – $CaO{\cdot}SiO_2{\cdot}H_2O$.

Таблица 4

Состав твердых растворов на основе двухкальциевых силикатов венесуэльского и кия-шалтырского шламов

Концентрат	Содержание оксидов, %					Состав, мольные доли
	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	R_2O	
Венесуэльский	57,56	1,58	0,07	30,63	0,14	$C_{2,01}Al_{0,03}Fe_{0,001}R_{0,004}S$
Кия-шалтырский	51,46	1,54	0,18	27,14	0,61	$C_{2,01}Al_{0,03}Fe_{0,003}R_{0,022}S$

Состав твердых растворов на основе двухкальциевого силиката, полученного при спекании природных минеральных образцов различных щелочных алюмосиликатов с известняком, т.е. в условиях глиноземной технологии, изучен нами впервые.

Результаты исследований свидетельствуют о весьма ограниченной растворимости алюминатной фазы в двухкальциевом силикате, что теоретически обосновывает достаточно высокий уровень химического извлечения полезных компонентов при переработке различных типов щелочных алюмосиликатов методом спекания.

С целью дальнейшего повышения качества шламов – сырья для производства портландцемента – нами предложен способ доизвлечения из них щелочи методом карбонизации в слабой промводе, например, между 4-й и 5-й ступенями промывки [9]. Такая технология обеспечивает снижение содержания R_2O в глиноземсодержащих шламах на 40 %, что позволяет использовать их для получения портландцемента высших марок (600-700).

Заключение. В работе изложены обобщенные результаты исследований по переработке щелочных алюмосиликатов различного типа способом спекания с известняком. В качестве исходного минерального сырья природного и техногенного происхождения представлено все многообразие щелочных алюмосиликатов, известных в мире, начиная от отечественных богатых руд и концентратов с содержанием 27-29 % Al_2O_3 (кия-шалтырские нефелины и кольские нефелиновые концентраты) и заканчивая зарубежными ультрабедными образцами 17,4-17,8 % Al_2O_3 (болгаритами и полевошпатовыми концентратами).

Все опыты по спеканию проводили в расчете на получение алюминатов щелочных металлов $R_2O{\cdot}Al_2O_3$ и двухкальциевого силиката $2CaO{\cdot}SiO_2$. В зависимости от типа щелочных алюмосиликатов дозировку щелочи вели для низкожелезистого сырья (м.о. $Fe_2O_3/A1_2O_3 = 0,01 \div 0,04$) на получение насыщенных шихт $R_2O/(Al_2O_3+Fe_2O_3) = 1,0 \pm 0,02$, для высокожелезистого (м.о. $Fe_2O_3/A1_2O_3 = 0,08 \div 0,15$) часть щелочи (~50 %) заменена на CaO для предотвращения плавней, в этом случае щелочной модуль имел вид $(0,5R_2O + 0,5CaO)/(Al_2O_3+Fe_2O_3) = 1,0 \pm 0,02$. Во всех опытах щелочь дозировали с учетом ее высокотемпературных возгонов.

В результате исследований доказано, что вне зависимости от содержания Al_2O_3 в щелочных алюмосиликатах полученные спеки на их основе кристаллизуются в области устойчивости двухкальциевого силиката (система $R_2O{\cdot}Al_2O_3 – Na_2O{\cdot}Fe_2O_3 – 2CaO{\cdot}SiO_2$) вдали от легкоплавких смесей, что обеспечивает достаточно высокое первичное извлечение из спеков глинозема и щелочи.

Исследование твердых растворов в системах $R_2O – 2CaO{\cdot}SiO_2$, $Al_2O_3 – 2CaO{\cdot}SiO_2$ свидетельствует о весьма ограниченной растворимости алюминатной фазы в двухкальциевом силикате, что теоретически обосновывает низкий уровень вторичных потерь в сфере выщелачивания спеков.

Таким образом, установлены общие закономерности основных процессов комплексной переработки практически всех типов щелочного алюмосиликатного сырья и доказана технологичность такой переработки независимо от качества исходной руды.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках Государственного задания в сфере научной деятельности на 2016 год.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Арлюк Б.И.* Выщелачивание алюминатных спеков. М.: Металлургия, 1979. 180 с.
2. *Абрамов В.Я.* Выщелачивание алюминатных спеков / В.Я.Абрамов, Н.И.Еремин. М.: Металлургия, 1976. 208 с.
3. Нефелиновые породы – комплексное алюминиевое сырье / С.Я.Данциг, Е.Д.Андреев, В.В.Пивоваров и др. М.: Недра, 1988. 190 с.
4. Оптимизация технологии производства цемента // Zement-Kalk-Gips. 2004. № 6. Вып.57. 267 с.
5. *Рассел Джесси*. Силикаты (минералы). М.: Изд-во VSD, 2013. 104 с.
6. *Сизяков В.М.* Повышение качества глинозема в попутной продукции при переработке нефелинов / В.М.Сизяков, В.И.Корнеев, В.В.Андреев. М., Металлургия, 1986. 115 с.
7. *Сизяков В.М.* Проблемы развития производства глинозема в России // Сб. докладов I Международного конгресса «Цветные металлы Сибири-2009». Красноярск, 8-10 сентября 2009. С.120-134.
8. *Сизяков В.М.* Модернизация технологии комплексной переработки нефелиновых концентратов на Пикалевском глиноземом комбинате // II Международный конгресс «Цветные металлы-2010», Красноярск. 2010. С.219-230.
9. *Сизяков В.М.* Содо-известковое выщелачивание нефелиновых шламов в технологии сухого способа производства портландцемента / В.М.Сизяков, Е.В.Сизякова // III Международный конгресс «Цветные металлы-2011». Красноярск. 2011. С.136-141.
10. *Сизяков В.М.* Поведение щелочей при сухом спекании нефелино-известняковой шихты / В.М.Сизяков, В.Ю.Бажин, Е.В.Сизякова // Металлург. 2015. № 11. С.28-35.
11. *Сизяков В.М.* Современное состояние и проблемы развития алюминиевой промышленности России // Записки Горного института. 2005. Т.165. С.163-169.

REFERENCES

1. *Arlyuk B.I.* Vyshchelachivanie alyuminatnykh spekov (*Leaching of aluminate cakes*). Moscow: Metallurgiya, 1979, p.180.
2. *Abramov V.Ya.*, *Eremin N.I.* Vyshchelachivanie alyuminatnykh spekov (*Leaching of aluminate cakes*). Moscow: Metallurgiya, 1976, p.208.
3. *Dantsig S.Ya.*, *Andreev E.D.*, *Pivovarov V.V.* et al. Nefelinovye porody – kompleksnoe alyuminievoe syr'e (*Nepheline rocks – a complex aluminum raw material*). Moscow: Nedra, 1988, p.190.
4. Optimizatsiya tekhnologii proizvodstva tsementa (*Optimization of cement production technology*). Zement-Kalk-Gips. 2004. N 6. Iss.57, p.267.
5. Rassel Dzhessi. Silikaty (mineraly) (*Silicates* (*minerals*)). Moscow: Izd-vo VSD, 2013, p.104.
6. *Sizyakov V.M.*, *Korneev V.I.*, *Andreev V.V.* Povyshenie kachestva glinozema v poputnoi produktsii pri pererabot-ke nefelinov (*Improving the quality of alumina-products in the processing of nepheline*). Moscow: Metallurgiya, 1986, p.115.
7. *Sizyakov V.M.* Problemy razvitiya proizvodstva glinozema v Rossii (*Problems of alumina production development in Russia*). Sb. dokladov I Mezhdunarodnogo Kongressa «Tsvetnye metally Sibiri – 2009». Krasnoyarsk, 8-10 sentyabrya 2009, p.120-134.
8. *Sizyakov V.M.* Modernizatsiya tekhnologii kompleksnoi pererabotki nefelinovykh kontsentratov na Pikalevskom glinozemom kombinate (*Modernization of Technoligy of Complex Processing of Kola Nepheline Concentrates at Pikalevo Aluminous Combine*). II Mezhdunarodnyi kongress «Tsvetnye metally-2010», Krasnoyarsk. 2010, p.219-230.
9. *Sizyakov V.M.*, *Sizyakova E.V.* Sodo-izvestkovoe vyshchelachivanie nefelinovykh shlamov v tekhnologii sukhogo sposoba proizvodstva portlandtsementa (*Soda-lime leaching of nepheline sludges in technology of dry process production of Portland cement*). III Mezhdunarodnyi kongress «Tsvetnye metally-2011». Krasnoyarsk. 2011, p.136-141.
10. *Sizyakov V.M.*, *Bazhin V.Yu.*, *Sizyakova E.V.* Povedenie shchelochei pri sukhom spekanii nefelino-izvestnyakovoi shikhty (*The behavior of alkalis in the dry sintering of nepheline-lime mixture*). Metallurg. 2015. N 11, p.28-35.
11. *Sizyakov V.M.* Sovremennoe sostoyanie i problemy razvitiya alyuminievoi promysh-lennosti Rossii (*Current status and problems of the Russian aluminum industry*). Zapiski Gornogo instituta. 2005. Vol.165, p.163-169.

CHEMICAL AND TECHNOLOGICAL MECHANISMS OF A ALKALINE ALUMINUM SILICATES SINTERING AND A HYDROCHEMICAL SINTER PROCESSING

V.M.SIZYAKOV, *Dr. of Engineering Sciences*, *Professor*, *kafmetall@mail.ru*
National Mineral Resources University (*Mining University*), *St Petersburg*, *Russia*

Complex mineral raw material, as alkali aluminum silicates, is an interest for aluminum industry, chemical industry and for the production of constructional materials. They are well represented in the earth's crust, characterized by the complexity of material composition and variable content of the main components such as alumina, silica and alkalies. They often occur where due to the geological conditions there is no bauxite, for instance, in the United States, Canada, Venezuela, Mexico, Iran, Egypt, Portugal, Spain, Bulgaria and other countries.

At the present time for the Russian economy the nephelines from this list are the most valuable and have the great concern for the raw materials balance of the national aluminum industry. Because of limited reserves the bauxites proportion of alumina produced from nephelines by sintering is 40 % and in time this proportion will increase due to the involvement in the production of new deposits of alkali aluminum silicates. Many of foreign companies have also shown interest to the complex processing of ores.

The investigation of technology is based on the method of sintering ore with limestone. As a result, the after-sintering mixture consists of alkali metal aluminates and dicalcium silicate; after-sintering mixture is leached by circulating alkaline aluminate solution, alumina, soda and potash are thrown out from the solution. Dicalcium silicate (nepheline sludge) is processed to Portland. For the investigated after-sintering mixture the tendency shows the increasing of optimum sintering temperature with the lowering Al_2O_3 content. With the increasing of silicate module (SiO_2/Al_3O_3) of the initial alkali aluminum silicates charges the temperature of after-sintering mixture formation increases. After-sintering mixtures that are on base of alkali aluminum silicates have different microstructure and the degree of crystallization in which β-C_2S and sodium aluminate is improved with a decrease of the aluminate phase amount.

Results of investigations show a very limited solubility of aluminate phase in dicalcium silicate, which theoretically justifies a sufficiently high level of useful components chemical extraction in the processing of different types of alkali aluminum silicates by sintering.

Key words: alkaline aluminum silicates, limestone, sintering, digestion, alumina, cement, complex processing.