УДК 669.712

В.М.СИЗЯКОВ
Санкт-Петербургский государственный горный институт (*технический университет*)

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ НЕФЕЛИНА И ИЗВЕСТНЯКА НА КАЧЕСТВО АЛЮМИНАТНОГО СПЕКА

Рассмотрены вопросы влияния дисперсности нефелина и известняка в составе нефелино-известняковой шихты на качество алюминатного спека, выявлены оптимальные соотношения крупности указанных компонентов.

Questions of influence of dispersiveness of nepheline and limestone in structure of nepheline-calcareous charge on quality aluminate cake are considered, optimum parities fineness the specified components are revealed.

Промышленным критерием качества нефелино-известняковой шихты по дисперсности ее компонентов является показатель суммарного остатка на сите 0,08 мм, который по данным практики соответствует 7 % [4-6]. В то же время данных по влиянию отдельных компонентов шихты – нефелина и известняка на процесс формирования спека явно недостаточно, а в ряде случаев они противоречивы. Так, в работе Б.И.Арлюка, В.А.Мазеля и Е.И.Ходорова [1] показано, что изменение размера частиц известняка оказывает большее влияние на степень извлечения оксида алюминия из спека, чем изменение размера частиц нефелиновой породы. В результате исследований А.Ф.Думской [3] установлено, что тонкое измельчение нефелина (93 % фракции –0,05 мм) повышает извлечение глинозема из спека, а тонкое измельчение известняка приводит к его снижению.

В работе [7] выявлен механизм взаимодействий нефелина и известняка. Показано, что переизмельчение известняка приводит к образованию низкотемпературных алюминатов (800-900 °С), которые взаимодействуют с продуктом термической диссоциации $CaCO_3$ – оксидом кальция CaO, в результате чего через обмен $Ca^{2+} \Leftrightarrow Na^{+}$ образуются алюминаты кальция $12CaO{\cdot}7Al_2O_3$ и полиалюминаты типа $Na_2O{\cdot}11Al_2O_3$ (β-Al_2O_3), что ведет затем к потерям глинозема при выщелачивании спека.

Одновременно установлено, что тонкое измельчение известняка обуславливает при прочих равных условиях кристаллизацию натриево-кальциевого силиката $Na_2O{\cdot}2CaO{\cdot}2SiO_2$. Это соединение имеет ограниченную растворимость в оборотных щелочно-алюминатных растворах, что является причиной недоизвлечений щелочи из спека.

В целом анализ литературных данных свидетельствует, что влияние дисперсности нефелина и известняка на качество спека при спекании нефелино-известняковых шихт изучено недостаточно [2]. Для восполнения этого пробела в данной работе предприняты системные исследования по условиям формирования нефелиновых спеков на основе кольского нефелинового концентрата и пикалевского известняка различной дисперсности, где оцениваются начальные температуры плавления нефелина, температуры его полного плавления, температуры растекания спеков, фиксируемое по измерению электросопротивления количество жидкой фазы (расплава), исследуется влияние основных параметров – температуры и экспозиции на извлечение Al_2O_3 и R_2O из спека, изучается кинетика спекообразования, даны предложения по соответствующему промышленно-технологическому регламенту.

Исследования выполнены с кольским нефелиновым концентратом и пикалевским известняком. Усредненные пробы руды были разделены на отдельные порции, каждая порция подвергнута измельчению в агатовой ступке, гранулометрический состав контролировался по количеству руды, оставшейся на сите +0,08 мм. Химический состав отдельных порций после измельчения до определенной крупности приведен в табл.1.

Таблица 1

Химический состав исходных материалов

Содержание частиц крупнее 0,08 мм, %	Содержание компонентов, %						
	ППП	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O
Известняк							
22,0	42,5	1,4	0,5	0,4	52,9	Не определяли	Не определяли
15,0	42,5	1,8	0,5	0,6	52,8	– " –	– " –
10,5	42,6	1,4	0,6	0,7	52,7	– " –	– " –
7,0	42,5	1,6	0,6	0,5	53,2	– " –	– " –
5,0	43,1	1,4	0,5	0,4	52,8	– " –	– " –
3	42,8	1,5	0,5	0,6	53,0	– " –	– " –
0	42,9	1,6	0,6	0,5	53,1	– " –	– " –
Нефелиновый концентрат							
22	1,5	43,3	2,7	28,7	2,5	15,4	5,9
15	1,4	43,5	2,6	28,6	2,5	15,3	6,1
10	1,5	42,9	2,8	28,3	2,9	15,4	6,2
7	1,4	43,0	2,7	28,2	2,8	15,2	6,7
5	1,5	42,8	2,8	28,4	2,9	15,4	6,2
3	1,4	43,1	2,8	28,5	2,9	15,6	5,9
0	1,5	42,9	2,8	28,5	2,9	15,5	6,0

Из табл.1 видно, что приготовленные порции материала были достаточно однородны по составу. Из них были составлены шихты со щелочным (1,02) и известняковым (2,0) модулем; в качестве щелочной добавки применяли соду. Дисперсность материала оценивали, главным образом, по количеству частиц крупнее 0,08 мм, так как в промышленных условиях необходим наиболее простой способ контроля.

Дисперсный состав нефелина* (числитель) и известняка (знаменатель), определенный мокрым рассевом, следующий, %:

–0,1 +0,08	–0,08 +0,063	–0,063 +0,04	–0,04
22/22	24/16	16/12	38/40
15/15	20/16	24/24	41/45
10/10,5	20/10	28/30	42/49,5
7/7	10/2	35/43	48/48
5/5	5/–	42/40	48/55
3/3	5/–	38/36	54/61
0/0	5/–	46/16	49/84

* Крупность фракций, мм.

Исследования влияния дисперсности компонентов шихты на температуру плавления спека выполнены с помощью высокотемпературной приставки к микроскопу, позволяющей при увеличении в 150 раз следить за состоянием шихты и ее компонентов в процессе нагрева на поверхности платинового нагревателя и фиксировать температуры плавления первых количеств жидкой фазы, интенсивное накопление расплава и полное растекание исследуемого образца.

Данные для нефелинового концентрата различной крупности приведены в табл.2.

Таблица 2

Температуры плавления нефелина различной дисперсности

Крупность фракции, мм	Температура появления первых количеств жидкой фазы, °С	Температура полного плавления, °С	Удельная поверхность, $м^2/г$
–0,1 +0,08	600	1160	0,50
–0,08 +0,063	570	1150	0,52
–0,063 +0,04	540	1150	0,72
–0,04	500	1080	1,45

Полученные результаты показывают, что на температуру плавления оказывает существенное влияние диспергирование концентрата мельче 0,04 мм. При этом удельная поверхность заметно увеличивается с 0,52 до 1,45 $м^2/г$. Наблюдать за поведением шихт сложнее, так как разложение известняка нарушает положение частиц шихты и затрудняет выяснение причины усадки или перемещения отдельных зерен.

В табл.3 даны температуры максимального растекания материала.

Таблица 3

Температуры растекания спеков при различном гранулометрическом соотношении компонентов

Известняк, %	Нефелин, %			
	7	5	3	0
22	1550	1540	1550	1560
15	1550	1540	1550	1550
10	1600	1570	1570	1560
7	1570	1510	1600	1550
5	1530	1500	1500	1440
3	1510	1510	1480	1250
0	1510	1500	1460	1230

Сопоставление данных табл.3 показывает, что при грубом помоле известняка (от 22 до 7 % фракции +0,08) увеличение дисперсности нефелина практически не изменяет температур растекания спеков. Дальнейшее диспергирование известняка (5 % и менее на сите +0,08) способствует снижению температур растекания спека, особенно при наиболее тонком помоле нефелина, – чем тоньше помол реагентов, тем больше образуется мелких кристаллов продуктов реакции, обладающих повышенной поверхностной энергией. Видимо, наличие большого количества дефектов в решетке мелкодисперсных кристаллов и способствует снижению температуры их плавления.

Влияние дисперсности нефелина и известняка на образование жидкой фазы в процессе спекания. Электросопротивление дисперсных материалов типа глиноземсодержащих шихт, являющихся диэлектриками, изменяется от 106 до 10-2 Ом в зависимости от наличия и количества жидкой фазы. В присутствии расплава скорость твердофазных процессов возрастает, поэтому сведения о температурах возникновения и убыли электросопротивления шихт или о количестве жидкой фазы представляют определенный интерес. В литературе подобные сообщения нам не встречались. Установка для измерения электросопротивления состояла из нихромовых электродов, проведенных с помощью двухканальной алундовой трубки в шахтную платиновую печь и загнутых параллельно по торцу трубки. На трубку плотно закрепляли никелевый патрон, засыпали навеску испытуемой шихты, поверх шихты устанавливали термопару. Включали нагрев и с помощью моста сопротивлений Ф-4205 проводили измерение электросопротивления материала. Появление жидкой фазы сопровождалось изменением электросопротивления материала в 5-10 раз, затем при дальнейшем нагреве эта величина с 106 Ом изменялась первоначально до 103 Ом; по мере накопления расплава электросопротивление монотонно падало. Практически для всех шихт это падение обнаруживалось при температурах 600-7000 °С. Повышение температуры до 1000 °С сопровождалось незначительным падением электросопротивления. Появление значительных количеств жидкой фазы при 900-1000 °С сопровождалось падением электросопротивления до 3 Ом. Это явление можно было бы объяснить появлением плавких промежуточных продуктов реакции, например, пирсонита $Na_2CO_3 \cdot CaCO_3$, и при более высокой температуре − плавлением нефелинового концентрата. Но после завершения процесса образования алюмината натрия и двухкальциевого силиката, обладающих температурами плавления выше 1550 °С, электросопротивление спека возрастало до 106 Ом. Обработка полученных данных позволяет определить температурные интервалы образования, накопления и исчезновения жидкой фазы в процессе нагрева (табл.4). Фиксирование состояния, при котором спек в процессе охлаждения становится диэлектриком (сопротивление 106 Ом), позволило отметить температуры, при которых в спеке полностью исчезают жидкие фазы (табл.4).

Температура появления максимального количества жидкой фазы соответствует условиям наибольшего благоприятствования протекания твердофазных реакций.

Как видно из табл.4, с увеличением дисперсности не только нефелина, но и известняка, температуры «наибольшего благоприятствования» уменьшаются, т.е. подтверждается, что более дисперсный материал шихты целесообразно спекать при более низкой температуре. Влияние дисперсности

известняка на температуры «наибольшего благоприятствования» свидетельствует, что не только плавление нефелина, но и образование промежуточных продуктов спекообразования могут происходить при более низкой температуре, чем при спекании шихт грубого помола.

Таблица 4

Температуры (°С) максимального количества жидкой фазы при нагреве шихт нефелина и известняка различной дисперсности

Известняк, %	Нефелин, %				
	10,5	7	5	3	0
22	1180	1140	1130	1130	1080
15	1160	1140	1130	1140	1100
10	1120	1100	1100	1060	1060
3	1060	1040	1030	1020	1000

Из данных табл.5 видно, что независимо от тонины помола исходных компонентов температуры полного затвердевания жидких фаз в спеках 500-600 °С, обнаруженные колебания (кажущийся разброс полученных данных) могут быть объяснены различной структурой спека, связанной с дисперсностью исходных шихт.

Таблица 5

Температуры (°С) полного затвердевания спеков, полученных из шихт различной дисперсности нефелина и известняка

Известняк, %	Нефелин, %				
	10,5	7	5	3	0
22	540	510	500	540	600
15	510	490	490	500	550
10	620	480	510	540	530
3	540	480	520	480	520

Влияние дисперсности нефелинового концентрата и известняка на извлечение глинозема и щелочи из спеков. Брикеты шихт, приготовленные из материалов различной дисперсности, устанавливали в холодную печь; в течение 3 ч проводили нагрев до 1275 °С и выдержку 15 мин при заданной температуре. Спек охлаждали в печи до 600 °С, извлекали, измельчали, подвергали стандартному и технологическому выщелачиванию. Растворы анализировали на содержание щелочи и глинозема; в шламах после стандартного выщелачивания определяли содержание оксидов алюминия и натрия. Всего было приготовлено и проанализировано более 150 спеков.

При обработке полученных результатов по извлечению полезных компонентов из спеков пренебрегали значениями, разброс параллельных проб которых превышал 3 %, что обеспечивало достаточную надежность полученных значений и давало основание однозначно приводить значения, полученные по любому из методов контроля.

В табл.6 помещены результаты, полученные при анализе спеков, подвергшихся термообработке при 1275 °С и выдержке 15 мин. Сопоставление этих данных свидетельствует о том, что во всех случаях при любом помоле известняка с увеличением количества мелких фракций нефелина возрастает извлечение глинозема и щелочи. Максимальное извлечение глинозема и щелочи обнаруживается при измельчении нефелинового концентрата тоньше 0,08 мм, при этом в известняке содержится 5-7 % частиц крупнее 80 мкм. Но и при таком помоле известняка увеличение крупных частиц нефелинового концентрата приводит к снижению извлечения полезных компонентов примерно на 0,4 % на каждый процент нефелиновых частиц крупнее 80 мкм в пределах 10 % их содержания, что хорошо согласуется с заводскими результатами. Измельчение известняка мельче 80 мкм (16 % фракции от –0,063 до +0,04 и 84 % фракции –0,04 мм) снижает извлечение глинозема и щелочи и при тонком помоле нефелина. При содержании крупных фракций нефелина от 0 до 22 % обнаруживается максимальное извлечение глинозема при наличии в известняке 5-7 % частиц крупнее 80 мкм. При отсутствии крупных частиц нефелинового концентрата с уменьшением дисперсности известняка от 3 % до нуля частиц +0,08 мм извлечение глинозема падает с 93,9 до 90,1 и 87,2 %. Чем больше в шихте крупных частиц нефелинового концентрата, тем ниже

извлечение, несмотря на тонкий помол известняка. Аналогичным образом изменяется извлечение щелочи.

Таблица 6

Влияние дисперсности нефелинового концентрата и известняка на извлечение глинозема и щелочи из спеков, %

Содержание нефелина +0,08 мм, %	Извлечение глинозема и щелочи из спеков при различном содержании известняка +0,08 мм, %						
Глинозем							
22	75,2	73,6	79,9	84,4	85,1	83,8	83,2
15	76,0	75,6	81,0	85,2	85,6	83,7	84,8
10	76,8	78,0	81,6	86,0	86,8	85,5	86,0
7	78,4	79,4	82,4	86,4	87,6	86,8	86,2
5	78,4	75,3	83,1	89,5	90,1	87,0	86,5
3	78,0	80,0	83,2	91,2	91,8	88,3	86,2
0	82,0	80,6	87,7	93,2	93,9	90,1	87,2
Щелочь							
22	77,0	74,0	80,3	86,6	83,8	83,0	84,4
15	77,2	-	80,0	85,8	86,2	85,2	85,0
10	77,6	78,8	80,7	86,0	86,9	85,0	86,4
7	78,9	81,0	83,0	87,3	87,9	85,8	86,1
5	79,0	76,2	82,8	88,8	89,1	86,7	86,8
3	-	81,0	84,1	90,5	90,8	87,0	87,1
0	-	81,1	88,4	92,1	92,8	88,1	88,0

Таким образом, проведенные исследования показали, что лучшие результаты по извлечению глинозема и щелочи из спеков (табл.6) получаются при отсутствии частиц нефелинового концентрата крупнее 80 мкм и наличии их в известняковой составляющей в количестве 5-7 %.

Влияние температуры на качество спеков при различных соотношениях частиц +80 мкм в нефелиновом концентрате и известняке. Следующая серия исследований заключалась в определении влияния на температуру спекания шихт гранулометрического состава.

Были приняты следующие режимы спекания линейного нагрева до температур: 1250 °С и 30 мин выдержки; 1275 °С и 15 мин выдержки; 1300 °С и 5 мин выдержки.

При спекании ниже 1250 °С образуются некачественные спеки [1]. Эта температура и была выбрана нижним пределом. Полученные данные разбиты на три группы.

1. Большое значение крупных фракций нефелинового концентрата при малом содержании крупных частиц в известняке. В этом случае обнаружили при всех температурах большее извлечение глинозема и щелочи при наличии в известняке 5 % частиц крупнее 80 мкм. В этой группе опытов увеличение температуры спекания с 1250 до 1300 °С при грубом помоле нефелинового концентрата и в целом низком качестве спека способствует извлечению полезных компонентов, хотя при 1300 °С наблюдается некоторое снижение извлечения щелочи.

2. При помоле нефелина мельче 80 мкм выбранные интервалы температур мало влияют на извлечение Al_2O_3 и Na_2O. Лучшие результаты получены для спеков с 7 % известняка +80 мкм; при температуре 1250 °С извлечение глинозема и щелочи максимальное. Очевидно, что полное отсутствие крупных частиц нефелинового концентрата малореально в промышленных условиях; необходимы какие-то пределы допустимого содержания частиц +80 мкм.

3. Дополнительная серия спеканий при крупности нефелина от 0,6 до 1 % фракции 0,08 мм.

Из полученных данных следует, что незначительные количества частиц нефелинового концентрата при всех температурах несколько снижают качество спека, извлечение Al_2O_3 и щелочи снижается примерно на 0,5-1,0 %, что находится в пределах ошибки измерений. В связи с этим полагаем возможным выбрать предел помола нефелинового концентрата по содержанию фракции +80 мкм до 1,0 %.

Кинетика спекания шихт при различных температурах. Следующей задачей исследований явилось определение кинетики спекания шихты планируемого промышленного состава (1 % +80 мкм нефелина и 7 % известняка) с целью выбора продолжительности и температуры ее обработки.

Полученные данные показывают, что нагрев шихты до 1300 °С при экспозиции 5 мин позволяет извлечь 92,5 % Al_2O_3, но дальнейшее пребывание при этой температуре в течение 15 и 20 мин приводит к значительным потерям качества спека.

Термообработка при 1275 °С позволяет за первые 15 мин извлечь Al_2O_3 91,6 %, за 30 и 45 мин – 92,8 %, дальнейшая выдержка приводит к снижению извлечения не только глинозема, но и щелочи. Термообработка спека при 1250 °С и экспозиции 40 мин способствует получению максимального извлечения полезных компонентов из спека; дальнейшее снижение температуры до 1200, 1150 °С ухудшает результаты, уменьшение времени выдержки с 40 до 15-30 мин также приводит к снижению качества спека.

Выводы

1. Измельчение нефелина и известняка снижает температуру появления жидкой фазы, ускоряющей твердофазные процессы.

2. Оптимальный состав на сите +0,08 мм при спекании шихт пикалевского известняка и кольского нефелинового концентрата составляет: нефелина до 1 %, известняка 5-7 %.

3. Максимальной температурой спекания для шихты выбранного состава является температура 1250 °С при экспозиции 40 мин.

4. Ситовой состав шихт и температуры спекания могут быть рекомендованы для филиала «ПГЗ – СУАЛ» с целью повышения качества спека.

5. Применение оптимальных ситовых составов и температуры спекания позволит повысить извлечение глинозема и щелочи на 2-3 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Арлюк Б.И.* Кинетика процесса строения нефелино-известняковых шихт / Б.И.Арлюк, В.А.Мазель, Е.И.Ходоров // Труды ВАМИ. 1966. № 58. С.16-23.

2. *Биленко Л.Ф.* Особенности приготовления известняково-нефелиновой шихты глиноземного производства / Л.Ф.Биленко, Р.Я.Дашкевич, А.И.Пивнев. Механобр-техника. СПб, 1993. 189 с.

3. *Думская А.Ф.* Влияние тонины измельчения нефелино-известняковых шихт на извлечение полезных компонентов / А.Ф.Думская, К.М.Афанасьева // Труды ВАМИ. 1975. № 11. С.75-90.

4. *Сизяков В.М.* Нефелиновое сырье / В.М.Сизяков, Н.С.Шмаргуненко, М.Н.Смирнов. М.: Наука. 1978. 236 с.

5. *Сизяков В.М.* Особенности процесса спекания щелочных алюмосиликатов / В.М.Сизяков, П.В.Яшунин, Л.Л.Нерославская // Цветные металлы. 1979. № 2. С. 28-33.

6. *Сизяков В.М.* Научно-технический прогресс в глиноземном производстве / В.М.Сизяков, Н.С.Шмаргуненко // Цветные металлы. 1978. № 1. С.48-53.

7. *Сизяков В.М.* К вопросу о механизме спекания нефелино-известняковых шихт / В.М.Сизяков, Л.Л.Нерославская, Н.Г.Срибнер // Труды ВАМИ. 1980. № 1. С.128-132.