УДК 669.712

А.В.СТАРШИНОВ
Металлургический факультет,
аспирант кафедры металлургии цветных металлов

ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ИЗВЕСТКОВОЙ ГИДРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НЕФЕЛИНОВОГО ШЛАМА ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Показана необходимость доизвлечения из нефелинового шлама щелочи и повышения его активности. Приведен химизм взаимодействия щелочных фаз нефелинового шлама с известковым молоком и углекислым газом. На основе экспериментальных исследований обоснован технологический режим доизвлечения щелочей из нефелинового шлама. Представлены изменения, внесенные в аппаратурно-технологическую схему, необходимые для ведения процесса. Даны опытно-промышленные результаты применения известковой обработки.

The necessity of a recovery from nepheline slime of alkali and increase of its activity are introduced. The chemical properties of interaction of alkaline phases of nepheline slime with lime milk and carbonic acid are adduced. Based on experimental researches the technological mode of a recovery of alkalis from nepheline slime is motivated. The changes brought in hardware – flow diagram indispensable for management of process are shown. Trial outcomes of application of limy processing are gave.

Комплексная переработка нефелиновых концентратов занимает важное место в производстве отечественного глинозема и в настоящее время дает около 40 % производимых продуктов. Высокая экономическая эффективность этого способа заключается в комплексном подходе переработки исходного сырья и распределении затрат по общим переделам между себестоимостями отдельных продуктов. В связи с этим необходимым элементом технологии является утилизация всех отходов и выпуска попутной продукции, прежде всего соды, поташа и строительных материалов. При этом производство портландцемента обеспечивает утилизацию отвального нефелинового шлама и по объему примерно в 8 раз превосходит собственно объем глинозема.

Как известно, нефелиновый шлам представляет собой многокомпонентную систему, состав которой определяется химическими процессами, происходящими при спекании, выщелачивании и последующей промывке.

Основная фаза, содержащаяся в нефелиновом шламе, ортосиликат кальция в форме белита ($\beta - 2CaO \cdot SiO_2$). Кроме того, в его составе определяются продукты разложения и гидратации белита – $CaCO_3$, $Ca(OH)_2$, гидросиликаты кальция. В ограниченных количествах присутствуют гидроалюмосиликаты натрия, двойные силикаты натрия и кальция, алюминаты и ферриты натрия, гидроалюмокарбонат кальция. Суммарное содержание щелочей в нефелиновом шламе в пересчете на Na_2O составляет 1,5 % (мас.) и распределяется между отдельными фазами примерно в следующем соотношении, %: неразложенный видоизмененный нефелин – 25; NCS – 25; вторичный ГАСН – 50. Такой состав, благодаря белиту, сформированному при спекании нефелинового концентрата, обеспечивает снижение энергозатрат по переделу обжига портландцементного клинкера на 20-25 % и в то же время затрудняет ведение процесса из-за пониженной активности шихты и высокой температуры клинкерообразования. Дополнительные затруднения в усвоении извести связаны с наличием щелочей, образующих при спекании термодинамически прочные двойные силикаты и алюмосиликаты ($23CaO \cdot K_2O \cdot 12SiO_2$;

$Na_2O \cdot 8CaO \cdot Al_2O_3$ и др.). Их последующий переход в клинкер снижает стойкость цементных растворов и бетонов, ухудшает внешний вид изделий за счет высолов. Одновременно снижается товарный выход содопродуктов.

В связи с этим возникает необходимость доизвлечения из нефелинового шлама щелочи и повышения его активности.

Принципиальная основа снижения щелочности нефелинового шлама заключается в термодинамической неустойчивости ряда щелочных соединений при его гидрохимической обработке, например углекислым газом. При этом в установленном порядке протекают следующие химические процессы:

$$2NaAlO_2 + 3H_2O + CO_2 = 2Al(OH)_3 + Na_2CO_3;$$

$$[Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2]qNaAlO_2 \cdot pH_2O + aq = q\,Na^+ + q\,AlO_2^- + Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot pH_2O + aq;$$

$$Na_2O \cdot CaO \cdot 2SiO_2 + nH_2O + 2CO_2 = Na_2CO_3 + CaCO_3 + SiO_2 \cdot nH_2O;$$

$$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O + CO_2 = Na_2CO_3 + Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O;$$

$$2CaO \cdot 2SiO_2 + 2CO_2 + nH_2O = 2CaCO_3 + SiO_2 \cdot nH_2O.$$

Технологические возможности такого подхода, к сожалению, ограничены разложением белита, из-за которого повышается расход тепла при обжиге. В то же время стадийность протекающих реакций позволяет извлекать 15-20 % щелочей от их содержания в нефелиновом шламе, обеспечивая одновременно повышение его активности.

Заметное количество щелочей, по нашему мнению, может быть извлечено за счет каустифицирующей роли извести в соответствии с суммарной стехиометрией:

$$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O + (3 + n)Ca(OH)_2 = 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot mSiO_2(6 - 2m)H_2O + nCaO(2 - m)SiO_2 \cdot H_2O + 2NaOH + [2(1 - m) + x - n]H_2O,$$

а также каталитического воздействия гидроксида кальция на разложение NCS по схеме

$$Na_2O \cdot CaO \cdot SiO_2 + nCaO \cdot H_2O \rightarrow [Na_2O \cdot CaO \cdot SiO_2] \cdot nCaO \cdot H_2O \rightarrow H_2O \cdot CaO \cdot SiO_2 + Na_2O \cdot H_2O + (n - 2)CaO \cdot H_2O + 2CaO.$$

Техническая независимость предлагаемых решений позволяет внести ряд изменений в существующую аппаратурно-технологическую схему промывки нефелинового шлама и приготовления сырьевой портландцементной смеси (рис.1).

Эти изменения касаются установки дополнительного оборудования и коммуникаций для обработки потоков нефелинового шлама после их разделения в вертикальном аппарате, или общего потока в цементном производстве. Производственная оценка этих решений показала, что более подходящим для реализации и опытно-промышленной проверки является обработка известковым молоком. В соответствии с этим была проведена подготовка промышленных испытаний подачи известкового молока в мельницу домола песковой фракции нефелинового шлама вертикальных промывателей.

В существующую схему был внесен ряд изменений (рис.2). Установлена дополнительная емкость под известковое молоко, смонтированы насосы и трубопроводы для его подачи в мельницу домола. К сожалению, отсутствовала возможность установки дополнительной буферной емкости для более длительной (1-1,5 ч) изотермической выдержки. В связи с этим рекомендации по результатам лабораторных исследований не могли быть реализованы в полном объеме. Опытно-заводская кампания включает контрольный период для точной оценки показателей существующей схемы и экспериментальный с дозировкой известкового молока. Пробоотбор и химический контроль осуществлялся силами опытно-экспериментального цеха и лабораторией аналитического контроля. Анализ полученных результатов показал, что даже при такой неблагоприятной по длительности обработке дополнительное извлечение щелочей составляло 15-18 %. По результатам сгущения полученных пульп отмечается повышенное содержание мути из-за присутствия тонких фракций известкового

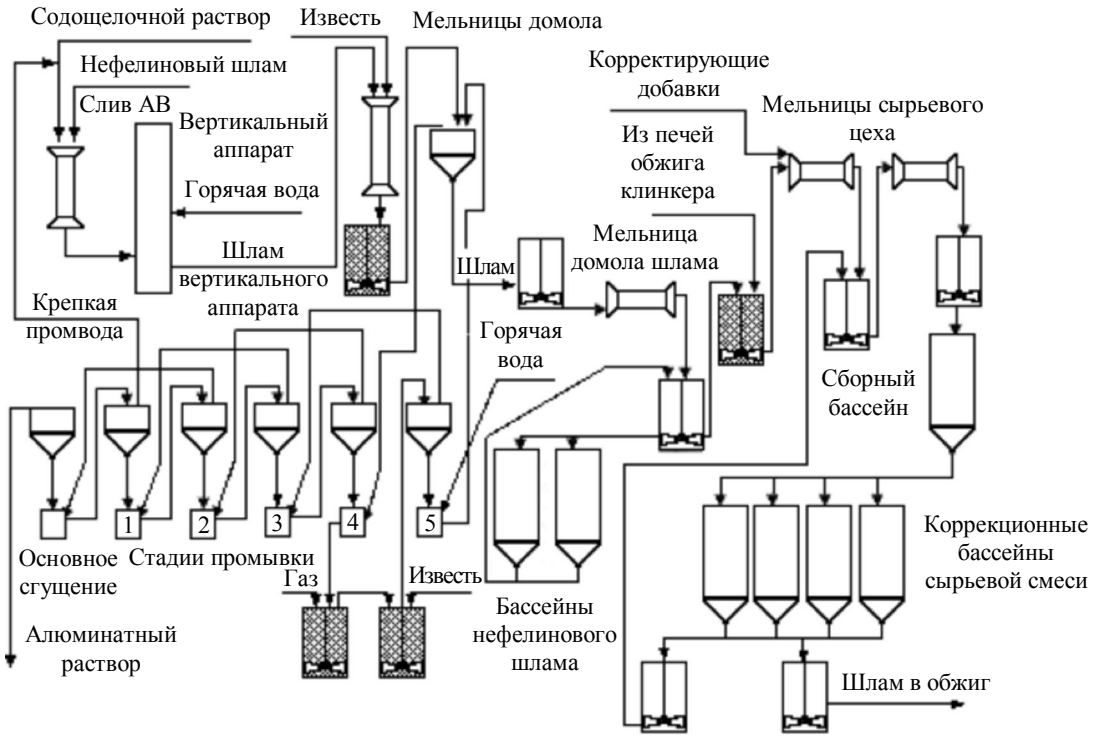


Рис.1. Аппаратурно-технологическая схема промывки нефелинового шлама и приготовления портландцементной сырьевой смеси

– аппараты для гидрохимической обработки шлама

молока. В то же время имеется надежда на улучшение условий ее сгущения при подаче тонкого слива на последующие стадии промывки и карбонизации отмытой содой с последующей коагуляцией и осаждением известкового молока.

Важный экономический эффект предлагаемых решений основан на низких дополнительных затратах в связи с гидрохимической обработкой и существенным повышением качества портландцемента и его конкурентоспособности на рынке строительных материалов. С другой стороны, дополнительное извлечение хотя бы 40 % щелочей от современного содержания в нефелиновом шламе позволяет произвести дополнительное количество содопродуктов на сумму свыше 5 млн долларов в год.

Материалы выполненных исследований были задокументированы и нашли отражение в полученном нами совместно с комбинатом «Пикалевский глинозем» патенте на способ известковой гидрохимической обработки нефелиновых шламов.

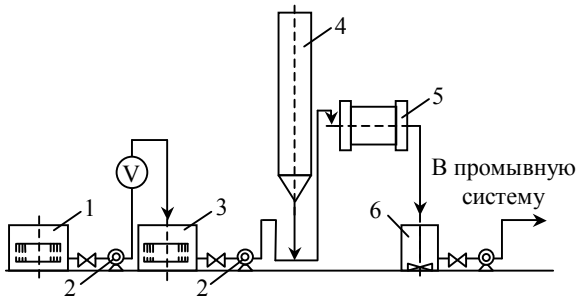


Рис.2. Схема дозирования известкового молока в домольную мельницу № 4

1 – мешалка известкового молока; 2 – центробежные насосы; 3 – мешалка-буфер; 4 – вертикальный аппарат; 5 – мельница домола № 4; 6 – мешалка слива

(V) – расход известкового молока до 15 $м^3/ч$

Научный руководитель д.т.н. проф. *В.М.Сизяков*