

## УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ НЕФЕЛИНОВЫХ СПЕКОВ НА ОСНОВЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КОМБИНИРОВАННЫХ КОАГУЛЯНТОВ-ФЛОКУЛЯНТОВ ТИПА КАРБОАЛЮМИНАТ-АЛКЛАР

Рассматриваемая проблема включает решение вопросов снижения вторичных потерь глинозема и щелочи при выщелачивании алюминатного спека и повышения технико-экономических показателей процессов сгущения и промывки нефелинового шлама за счет применения комбинированных добавок коагулянтов-флокулянтов типа карбоалюминат-алклар. В соответствии с поставленными задачами выполнен аналитический обзор, проведены патентные исследования и обоснованы направления дальнейших исследований.

The problem studied implicates solution of problems how to reduce secondary loss of alumina and alkali in aluminate cake lixiviation and to increase efficiency of nepheline pulp thickening and washing processes by addition of combined coagulant-flocculation agents such as carboaluminate-alklar. Analytical survey and patent research have been carried out in accordance with the problems set. Policy of further research is established as the result of the work done.

В настоящее время вторичные потери глинозема и щелочи ввиду достаточно интенсивного разложения основы нефелинового шлама –  $\beta$ -модификаций двухкальциевого силиката составляют 4-5 %. Помимо прямого снижения товарного выхода глинозема, соды и поташа это приводит к ухудшению сгущения и промывки нефелинового шлама, что, в свою очередь, влечет за собой увеличение расхода дорогостоящих импортных флокулянтов и повышение щелочи в попутно производимом портландцементе; наличие щелочи в нефелиновом портландцементе снижает его конкурентоспособность по сравнению с классическим портландцементом, что особенно остро оказывается на рынке стройматериалов Северо-Запада.

В соответствии с поставленными задачами выполнен аналитический обзор и обоснованы направления конкретных исследований. Изучено около 100 литературных источников и проведены патентные исследования изобретений за 1975-2004 годы по следующим странам: СССР, РФ – по классам 12 7, C01 7; США – классы 23-52,

141, 142, 143, 423-111, 119, 121, 123; Франция – классы C01, C22B; Англия – классы 1(2), 1(3), C 1A; ФРГ, Германия – кл. 12 7, C01 7; Япония – классы 15F25, 15F251, 15F252.

Вторичные потери в основном определяются особенностями кристаллизации  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций двухкальциевого силиката в составе нефелинового алюминатного спека, концентрацией алюминатного раствора, соотношением  $\text{Na}_2\text{OK}$  и  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{угл}}$  в алюминатном растворе, температурой выщелачивания и малыми добавками карбонатно-кальциевых соединений ( $\text{CaCO}_3$ ,  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot0,5\text{CO}_2\cdot11\text{H}_2\text{O}$ ).

Соотношение  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций двухкальциевого силиката определяет уровень перехода  $\text{SiO}_2$  в алюминатный раствор. Механизм перехода обусловлен состоянием ионов Si(IV) в кристаллической решетке двухкальциевого силиката и зависит от скорости образования гидроксокомплексов Al(III)-Si(IV) различной сложности, начиная от алюминатно-силикатных ассоциатов, низкая прочность которых определяется

кооперативными водородными связями (перенос протонов гидроксидных групп через «воду»), и кончая наиболее прочными группировками с сильной кислородной связью мостиковой структуры Al – O – Si. Модификация  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S менее устойчива в алюминатном растворе, чем  $\beta$ -C<sub>2</sub>S.

В промышленных спеках филиала «Пикалевский глинозем» содержание  $\alpha$ -модификации C<sub>2</sub>S примерно 25 %. Диагностическими признаками появления  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S в спеке служит замена дублета 0,278-0,275 нм на 0,276-0,269 нм и сильнейших линий 0,202 и 0,1978 нм на 0,2035 и 0,194 нм.

Степень разложения  $\beta$ -C<sub>2</sub>S в процессе выщелачивания невелика, тогда как для  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S она значительна; на поверхности зерен  $\beta$ -C<sub>2</sub>S отмечается образование каемок тоберморитоподобной фазы CSH(1) с высоким диффузионным сопротивлением, что тормозит переход SiO<sub>2</sub> в раствор; для  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S в продуктах разложения CSH(1) не наблюдается. В результате наших дополнительных исследований установлено, что практически сразу в первый период взаимодействия происходит быстрое разложение  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S с выделением мелких зерен новообразований гидрокарбоалюмината кальция, затем при повышенной температуре (~80 °C и выше) начинают кристаллизоваться гидроалюмосиликат натрия (ГАСН) и гидрогранаты кальция, при пониженной температуре (~70 °C) образование ГАСН резко затормаживается.

Особенностью гидратации  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S является образование не тоберморитоподобного геля CSH(1), а более высокоосновной фазы C<sub>2</sub>SH (эндотермический эффект при 730-750 °C), обладающей значительно меньшей удельной поверхностью и, следовательно, меньшей способностью к образованию протекторных пленок, сдерживающих процесс разложения  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S и перехода SiO<sub>2</sub> в раствор.

Для уменьшения  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S в спеке рекомендуется выдерживать температуру спекания ближе к верхней допустимой границе 1300 °C и усовершенствовать технологию измельчения нефелиноизвестняковой шихты

(более тонкое измельчение нефелина до 1-2 % остатка +80 мкм и загрубление известняка).

При прочих равных условиях решающее влияние на вторичные потери при выщелачивании нефелинового спека оказывает температура. Литературные данные и наши собственные исследования на текущих пробах промышленных пикалевских спеков свидетельствуют о том, что для повышения извлечения глинозема и щелочи необходимо температуру выщелачивания снизить примерно на 8-10 °C.

Аналитический обзор по комбинированным коагулянтам-флокулянтам позволил установить следующее. Комбинированные коагулянты-флокулянты в глиноземном производстве при комплексной переработке нефелинов до сих пор не применяли. Постановка этого вопроса является новой. Речь идет, по сути, об элементах селективной коагуляции-флокуляции, которая основана на избирательной адсорбции вводимых синтетических реагентов на части дисперсной фазы, отличающейся по своим физико-химическим характеристикам от других частей.

На основании литературных данных по теории селективной коагуляции-флокуляции систему «алюминатный раствор – нефелиновый шлам» можно рассматривать как объект. Дисперсную фазу в нем представляют неравновесные участки поверхности  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций двухкальциевого силиката, а дисперсионную среду – алюминаты раствора с различными алюминатно-силикатными гидроксокомплексами, в том числе ассоциатами, по размеру приближающимися к коллоидным частицам (0,2-0,005 мкм), что подтверждается нашими исследованиями по диализу алюминатных растворов после выщелачивания нефелиновых спеков, а также методом ядерно-магнитного резонанса ядер <sup>1</sup>H, <sup>23</sup>Na, <sup>27</sup>Al, <sup>28</sup>Si.

Имеются сведения о лабораторных испытаниях по сгущению красных шламов УАЗа, БАЗа и ПАЗа с помощью селективных реагентов. В этих испытаниях использовали синтетические органические коагулянты МАГНАФЛОК 1597/1697 (М 1597/1697) и флокулянты алклар-663 (А-663) и АН (АН4) фирмы «SIBA

specch. Chemical», причем коагулянты применяли вместо муки. Такая комбинация позволяет увеличить скорость осаждения шлама в 2,4-3 раза, улучшить его уплотнение в 1,2 раза при сравнимом качестве алюминатных растворов.

Известен наш способ использования пикалевского промышленного карбоалюмината в качестве коагулянта в процессе очистки сточных вод сложного состава крупнейшего оборонного комплекса ОАО «Завод им. В.А.Дегтярева», здесь карбоалюминат применяли в комбинации с флокулянтами типа СУПЕРФЛОК-М. В результате длительных испытаний в масштабах завода установлено, что применение комбинированных реагентов приводит к резкому сокращению (в 8-10 раз) расхода дорогостоящих импортных препаратов.

Выполненный аналитический обзор материалов по обсуждаемой теме определяет следующие направления исследований:

1. Уточнение влияния температуры на выщелачивание нефелиновых спеков текущего производства и переход  $\text{SiO}_2$  в алюминатный раствор.

2. Изучение механизма вторичных потерь при выщелачивании спека.

3. Исследование процесса сгущения и промывки нефелинового шлама в присутствии комбинированной добавки (карбоалюминат-алклар).

4. Разработка усовершенствованной технологии выщелачивания нефелинового спека с использованием добавок коагулянтов-флокулянтов.

5. Разработка технологического регламента.

В соответствии с выбранными направлениями работ в филиале «Пикалевский глинозем» выполнено технико-экономическое обоснование установки пластинчатых теплообменников фирмы « $\alpha$ -Laval» (Швеция) для дополнительного охлаждения оборотного алюминатно-щелочного раствора с целью уменьшения степени разложения двухкальциевого силиката; ведутся строительно-монтажные работы по прокладке автоматизированной опытно-промышленной линии дозировки карбоалюминатной суспензии в мельницу выщелачивания алюминатного спека и систему сгущения и промывки нефелинового шлама.

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