УДК 669.712

В.М.Сизяков

Санкт-Петербургский горный институт (технический университет)

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ ПРОДУКТОВ ПРИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ НЕФЕЛИНОВ

Расширение ассортимента выпускаемой продукции всегда будет одной из актуальных задач повышения эффективности комплексной переработки нефелинов.

В настоящее время наиболее подготовленными к промышленному внедрению являются технологии переработки гидрогранатовых шламов сверхглубокого обескремнивания на литейные цементы и получения сухих гидрокарбоалюминатов кальция с целью использования в различных отраслях народного хозяйства (производство быстротвердеющих безусадочных цементов, гидроизоляционных материалов, герметиков, тампонажных растворов, коагулянтов и др.).

Для теоретического обоснования упомянутых технологий исследованы параметры термического разложения слабонасыщенных гидрогранатов кальция (составляющих основу шламов сверхглубокого обескремнивания) и гидрокарбоалюминатов кальция.

По результатам исследований разработаны технологические регламенты и осуществлен выпуск опытно-промышленных партий новых продуктов.

To increase the variety of products remains one of the vital problems of improving the efficiency of combined nepheline processing.

At present the technologies to process hydro-garnet slimes of super-deep desiliconazation to form casting cement and to produce dry calcium hydro-carbo-aluminate to be used in different branches of national economy (production of quick-hardening non-shrinking cements, water-proof materials, pressurizers, backfill solutions, coagulants, etc.) have appeared to be most applicable and made ready for industrial use. To substantiate theoretially the above-mentioned technologies the parameters of thermal disintegration of low-saturated calcium hydroagents (essential in slimes of super-deep desiliconization) and hydro-carbo-aluminate of calcium have been studied.

According to the results, the technological schedules were created and batches of new pilot-commercial products were made.

Термическая диссоциация малонасыщенных гидрогранатов кальция. Для выяснения комплекса принципиальных вопросов, связанных с составом продуктов термической диссоциации малонасыщенных гидрогранатов кальция $C_3AS_nH_{6-2n}$*, были синтезированы образцы этого ряда со степенью насыщения их кремнеземом $nSiO_2 = 0{,}1$.

Синтез препаратов для исследования осуществлялся по специально разработанной методике [1], которая обеспечивала равномерное распределение SiO_2 в структуре C_3AH_6, что особенно важно при изучении реакционной способности гидрогранатов.

Для этого сначала синтезировали гидрокарбоалюминат кальция $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0{,}5CO_2 \times \times 11H_2O$. Затем осуществляли реакцию взаимодействия гидрокарбоалюминатов кальция (ГКАК) с кремнеземом в алюминатно-щелочной среде при температуре 90 °С в течение 3 ч при молярном отношении $CaO/SiO_2 = 30$. В результате получали гидрогранаты кальция заданного химического состава (% по массе): CaO 43,20; Al_2O_3 26,32; SiO_2 1,61; п.п.п. 26,90. Степень мономинеральности образцов по данным комплекса физико-химических методов анализа составила 92-96 %. Примесные фазы были представлены $CaCO_3$ и $Ca(OH)_2$.

Физико-химические характеристики синтезированных гидрогранатов следую-

*Условные обозначения: C – CaO; A – Al_2O_3; S – SiO_2; H – H_2O.

щие: показатель светопреломления $N = 1{,}608$; основные дифракционные максимумы при d/n, равном 0,51; 0,334; 0,279; 0,228; 0,203 нм, все максимумы имели строго пикообразную форму, что подтверждает равномерное насыщение гидрогранатов кремнеземом [1, 2]. Полосы поглощения в ИКС 540, 800, 920 и 3670 $см^{-1}$.

Термообработка гидрогранатов кальция осуществлялась в силитовой печи в интервале температур 100-1400 °С.

Анализ продуктов дегидратации малонасыщенных гидрогранатов кальция показал, что начиная с 300 °С появляется фаза с показателем светопреломления $N = 1{,}545$, которая становится преобладающей в интервале 350-400 °С и идентифицируется нами как фаза частично обезвоженного гидрограната кальция $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0{,}1SiO_2 \cdot 1{,}3H_2O$. Эта фаза, как показывает метод ДТА, устойчива в узком температурном интервале и при нагревании выше 450 °С она разлагается с образованием $C_{12}A_7$ и CaO.

Термическая диссоциация гидрограната идет по реакции:

$$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0{,}1SiO_2 \cdot 5{,}8H_2O \rightarrow$$

$$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0{,}1SiO_2 \cdot 1{,}3H_2O + 4{,}5H_2O.$$

В результате физико-химических исследований обратной реакции гидратации частично обезвоженных малонасыщенных гидрогранатов кальция выявлены их вяжущие свойства. По этой причине они могут быть отнесены к цементу «Гидралюм», предназначенному для использования в составе холоднотвердеющих смесей (ХТС) в литейном производстве [2]. Время схватывания литейного цемента 15-20 мин, что отвечает требованиям технологии.

Переход фазы $C_3AS_nH_{6-2n}$ в $C_{12}A_7$ в технологии получения литейных цементов практически является запретным. Допустимое значение $C_{12}A_7$ лежит в пределах 8-10 %. Это связано с очень быстрой реакцией гидратации $C_{12}A_7$ с образованием гексагональных гидроалюминатов кальция типа C_4AH_x, такую же отрицательную роль играет и свободный оксид кальция.

Исследование кинетики реакции термического разложения гидрогранатов кальция с $nSiO_2 = 0{,}1$ проводили в диапазоне температур 300-400 °С.

Образцы гидрогранатов исследовали с помощью термогравиметрического анализа на приборе «Термофлекс» (Япония).

Реакции, подобные рассматриваемой, хорошо описываются уравнением Ерофеева – Колмогорова [4]

$$\alpha = 1 - e^{-a\tau^n},$$

где α – доля прореагировавшего вещества; a и n – постоянные.

Значения постоянных уравнения Ерофеева – Колмогорова определены динамическим методом [5]. Для исследуемой степени насыщения гидрогранатов кремнеземом ($nSiO_2 = 0{,}1$) $n = 5{,}510$ и $\lg a = -1{,}508$.

Вычисление кажущейся энергии активации выполняли по уравнению Каутса – Редферна [5]:

$$\lg\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)} = \lg\frac{MR}{\alpha E}\left(1-\frac{2RT}{E}\right) - \frac{E}{2{,}3RT},$$

где T – абсолютная температура, К; R – универсальная газовая постоянная; M и n – постоянные; E – кажущаяся энергия активации, кДж/моль. Здесь член $\lg\frac{MR}{\alpha E}\left(1-\frac{2RT}{E}\right)$ является величиной постоянной. Определив из уравнения Ерофеева – Колмогорова n, можно найти энергию активации E. В данном случае энергия активации 206,50 кДж/моль. Высокое значение кажущейся энергии активации свидетельствует о существенном влиянии температуры на процесс термической диссоциации гидрогранатов кальция.

Теоретические данные по термической диссоциации малонасыщенных гидрогранатов кальция позволяют обоснованно подойти к выбору аппаратурно-технологической схемы получения частично обезвоженных продуктов $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0{,}1SiO_2 \cdot 1{,}3H_2O$.

При технологической проверке схемы термического разложения гидрогранатов выявлен кинетический барьер перед началом кристаллизации фазы $C_{12}A_7$, что облег-

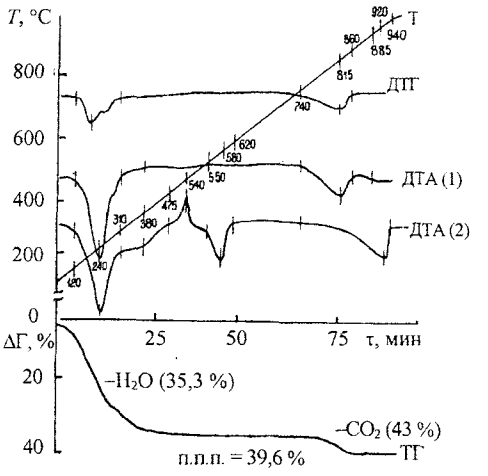
чает ведение реального процесса производства литейных цементов.

Термическая диссоциация гидрокарбоалюминатов кальция. Исследовался синтезированный образец гидрокарбоалюмината $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot mCO_2 \cdot 11H_2O$ с насыщением по CO_2, равным 0,5 моль, и типичный промышленный образец ГКАК с насыщением 0,48 моль CO_2. Основные примесные фазы в промышленном ГКАК – $CaCO_3$ и $Ca(OH)_2$, содержание ГКАК 75 %.

Согласно результатам термографического анализа синтезированного образца и промышленного препарата ГКАК (см. рисунок) наблюдаемые тепловые эффекты имеют следующую природу. Для синтезированного ГКАК диапазон 120-310 °С с максимумом 240 °С соответствует удалению кристаллогидратной и гидроксидной воды, слабый эффект в области 380-550 °С обусловлен наложением двух эффектов – экзотермического, связанного с образованием алюмината кальция $C_{12}A_7$ и $Ca(OH)_2$, и эндотермического, ответственного за разложение $Ca(OH)_2$. Присутствие алюмината кальция и извести в прокаленном при 550 °С образце обнаружено методами ИК-спектроскопии. Последний тепловой эффект с широким интервалом термического превращения 740-885 °С соответствует полному удалению группы CO_2.

В промышленном образце заметный экзотермический эффект 540 °С связан в основном с образованием алюмината кальция $C_{12}A_7$, эндотермический эффект в области 550-580 °С ответственен за разложение $Ca(OH)_2$. Интервал термического превращения 740-885 °С (удаление CO_2) расширяется до 920-940 °С, что обусловлено разложением примеси $CaCO_3$.

Следует отметить, что при получении сухих ГКАК так же, как и в технологии производства литейных цементов, лимитирующей стадией будет процесс начала образования $C_{12}A_7$, но в этом случае он менее опасен, так как реальная температура сушки 150-200 °С достаточно далеко отстоит от температуры кристаллизации $C_{12}A_7$ (450-500 °С).



Термограммы гидрокарбоалюмината кальция

1 и 2 – синтезированный и промышленный образцы ГКАК соответственно

Получение литейного цемента «Гидралюм». Первоначально было выполнено так называемое тестирование под давлением гидрогранатового шлама на модуле 0,5 $м^2$ современного фильтра финской фирмы «Ларокс».

После отработки параметров фильтрации гидрогранатового шлама на пилотном модуле «Ларокс» были проведены опыты по фильтрации суспензии на опытно-промышленной установке в глиноземном цехе Пикалевского объединения «Глинозем», включающей приемную мешалку объемом 6 $м^3$, мешалки промводы и фильтрата по 3 $м^3$ и фильтр под давлением КМП-12,5 с поверхностью фильтрации 12,5 $м^2$.

Показатели фильтрации следующие: съем в полном цикле обработки 200 кг/($м^2$·ч), расход промводы 0,8 $м^3$/т твердого, влажность кека 30 %. Было нафильтровано 3 т гидрогранатового шлама, который был затарен в «биг-бэги» и перевезен на установку по термической обработке. Эта установка представляет собой камерную печь объемом 5 $м^3$ с выносной топкой, отапливаемой керосином.

Гидрогранатовый шлам был рассыпан равномерными слоями на противни специальной этажерки. Этажерка вкатывалась в печь, где шлам прокаливали при температуре 450 °С в течение 4 ч. Результаты петро-

графического анализа шлама показали, что выход годного продукта после первой прокалки составил 50 %. Поэтому была предусмотрена и реализована еще одна аналогичная прокалка. В итоге получили необходимый по качеству продукт – литейный цемент «Гидралюм». Содержание в нем обезвоженных гидрогранатов 55-60 %, количество $Ca(OH)_2$ не превышает 1,5 %, время схватывания цемента около 15 мин.

Выпуск товарного литейного цемента «Гидралюм» составил 1,5 т; продукт передан в головной институт тяжелого машиностроения «ЦНИИТМАШ» (г.Москва) для испытаний.

Получение сухих гидрокарбоалюминатов. Гидрокарбоалюминатная суспензия, получаемая в промышленном масштабе в вакуум-охладителе*, поступает в мешалки выдержки, где нагревается от 50 до 80 °С, время экспозиции 3 ч. В результате экспозиции происходит частичная модификация ГКАК кристаллами кубической сингонии C_3AH_6, что в 2 раза повышает скорость фильтрации суспензии.

Опытно-промышленные испытания по фильтрации гидрокарбоалюминатов на установке КМП-12,5 в глиноземном цехе показали хорошую воспроизводимость результатов: съем в полном цикле обработки 120 кг/($м^3$·ч), влажность кека 33 %, расход промводы 0,9 $м^3$/т твердого.

Отфильтрованный ГКАК так же, как и гидрогранатовый шлам, затаривали в «биг-бэги» и перевозили на барабанную сушилку гранулированного шлака (диаметр 2 м, длина 20 м) прямоточного типа. Эта заводская сушилка с помощью небольшой реконструкции загрузочно-разгрузочной системы была приспособлена для получения товарных сухих гидрокарбоалюминатов кальция. Температура сушки примерно 200 °С. Исследования показали, что расшихтовки материала в процессе сушки не происходит. Товарными продуктами являются как аспирационная пыль, так и слегка окомкованный материал, образующийся непосредственно в сушилке. Аспирационный сухой ГКАК затаривался в четырехслойные мешки по 50 кг и отправлялся потребителям. Окомкованный ГКАК использовался на месте для получения быстротвердеющего безусадочного цемента типа «Рапид».

По нашим разработкам и при непосредственном нашем участии в период 2000-2002 гг. было получено около 100 т сухих гидрокарбоалюминатов кальция, которые были использованы в различных областях народного хозяйства.

Крупные опытно-промышленные партии сухих ГКАК были направлены в АО «Метрострой», где на их основе приготовили спецгерметики для заделки швов между тюбингами и гидроизоляционные смеси для обработки сложных участков обводненных тоннелей.

В промышленном масштабе ГКАК был успешно испытан в составе тампонажных растворов для тампонирования нефтяных и газовых скважин в условиях вечной мерзлоты в Новом Уренгое (объединение «Тюменьбургаз»).

Весьма представительные промышленные испытания по эффективному применению ГКАК в качестве коагулянтов для очистки сложных гальваностоков были проведены на известном оборонном комплексе ОАО «Завод им.В.А.Дегтярева».

Гидрокарбоалюминаты были опробованы также для очистки питьевых и промышленных вод на пяти объектах ГУП «Водоканал».

На основе наших теоретических исследований по синтезу гидрокарбо- и сульфоалюминатов кальция и изучению взаимодействий между ними была разработана и внедрена в производство в Пикалевском объединении «Глинозем» технология получения сульфатно-карбоалюминатного минерализатора*. В основе технологии лежат реакции образования сульфоалюмината $4CaO \cdot Al_2O_3 \times \times nSO_3 \cdot 12H_2O$ и эттрингита $3CaO \cdot Al_2O_3 \times \times 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$, получающихся при взаи-

* Пат. 1556525 РФ. Способ получения ненасыщенных твердых растворов ангидродов CO_2 и/или SO_2 в кристаллической решетке гидроалюмината кальция / В.М.Сизяков, Х.А.Бадальянц, Е.А.Исаков (РФ).

* Пат. 2136621 РФ. Вяжущее / В.М.Сизяков, Е.А.Исаков, В.И.Корнеев, А.А.Кузнецов (РФ).

модействии гидрокарбоалюмината и гипса (в качестве гипсового компонента в промышленных условиях использован фосфогипс Волховского алюминиевого завода).

Внедрение технологии в производство портландцемента Пикалевского объединения «Глинозем» обеспечило снижение расхода топлива, резкое увеличение стойкости футеровки (в 3 раза), снижение пылегазовыбросов, уменьшение трудозатрат и др. [3]. Реальный экономический эффект только за счет снижения расхода футеровочных материалов составил за 2002 г. 3 млн руб.

Для широкого внедрения сухих ГКАК и литейного цемента «Гидралюм» в производство необходимо наладить их систематический выпуск на специальной промышленной установке. Технологический регламент на сооружение такой установки нами разработан. В соответствии с технологическим регламентом совместно с институтом ВАМИ подготовлены основные технические решения для проектирования установки по производству сухих карбоалюминатов и литейного цемента «Гидралюм». Мощность установки: 8000 т/год ГКАК, 1000 т/год цемента «Гидралюм».

ЛИТЕРАТУРА

1. *Сизяков В.М.* Повышение качества глинозема и попутной продукции при переработке нефелинов / В.М.Сизяков, В.И.Корнеев, В.В.Андреев. М.: Металлургия, 1986. 115 с.

2. *Сизяков В.М.* К вопросу кинетики образования и устойчивости гидрокарбоалюминатов кальция в алюминатно-щелочных растворах / В.М.Сизяков, А.Е.Исаков, И.А.Дибров // Цветные металлы. 2000. № 9. С.120-125.

3. *Сизяков В.М.* Опыт работы ОАО «Пикалевское объединение "Глинозем"» по модернизации и реконструкции производства / В.М.Сизяков, А.А.Кузнецов // Цветные металлы. 1999. № 9. С.74-79.

4. *Третьяков Ю.Д.* Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. 359 с.

5. *Уэндланд У.* Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 521 с.