

УДК 669.712

ЭФФЕКТИВНЫЙ СПОСОБ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФЕЛИНОВ НА ГЛИНОЗЕМ И ПОПУТНЫЕ ПРОДУКТЫ

Рассмотрены основные направления усовершенствования технологии комплексной переработки нефелинов на глинозем и попутные продукты. Дана оценка перспективного «сухого» способа производства глинозема и портландцемента, рассмотрено решение проблемы разделения Al(III) и Si(IV) и получения крупнозернистого глинозема высших марок, показана перспектива расширения ассортимента выпускаемой продукции.

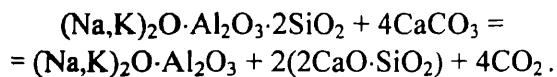
In present article the basic directions of improvement of technology of complex processing nepheline into alumina and coproducts are considered. Estimation of a perspective «dry» method of production alumina and portland cement is given. Problem of division Al(III) and Si(IV) and getting coarse-grained alumina of the maximum marks is considered. Prospects of expansion of assortment of output production is shown.

В мировой алюминиевой промышленности основным сырьем для производства глинозема служат высококачественные бокситы, перерабатываемые по способу Байера.

Развитие глиноземного производства в Советском Союзе было ориентировано, главным образом, на использование собственной сырьевой базы. Вследствие ограниченных запасов байеровских бокситов в сферу промышленного производства широко вовлекалось небокситовое сырье – нефелины. Отечественные ученые создали эффективные способы комплексной переработки нефелинов с получением высококачественного глинозема и ценных попутных продуктов [1-3].

Сущность способа комплексной переработки нефелинов заключается в спекании сырой руды или концентрата с известняком во вращающихся печах при 1200-1300 °С (см. рисунок).

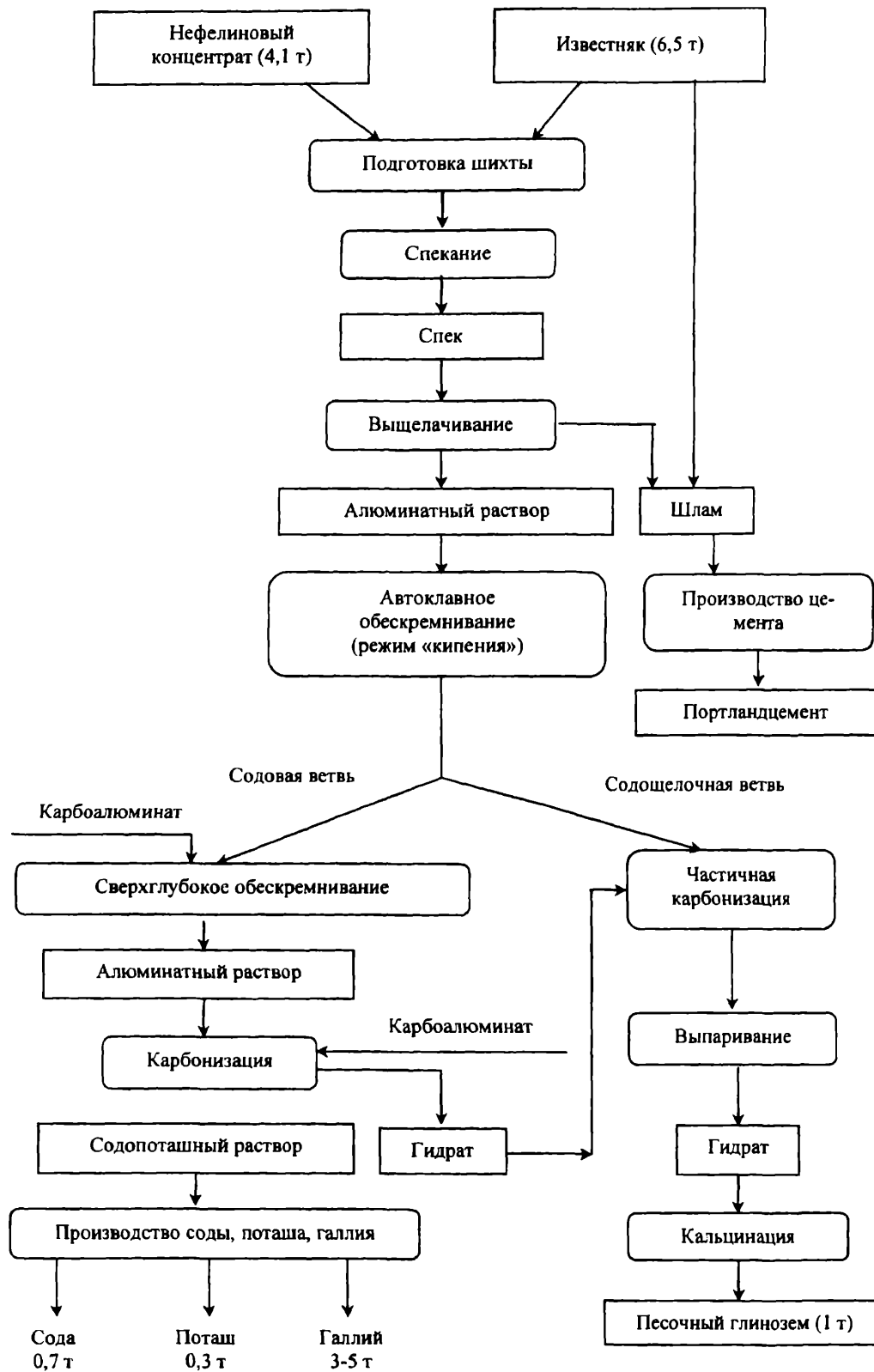
Химические превращения при спекании протекают, в основном, в твердофазном состоянии и описываются реакцией



Полученный спек выщелачивают оборотными щелочно-алюминатными растворами. При этом растворимые компоненты спека – алюминаты щелочных металлов –

переходят в раствор, а в твердой фазе остается малорастворимый двухкальциевый силикат (нефелиновый шлам), перерабатываемый на портландцемент. Аллюминатные растворы, существенно загрязненные SiO₂ (вследствие частичного разложения двухкальциевого силиката), обескремниваются и перерабатываются методом карбонизации и декомпозиции на гидроксид алюминия и карбонатные щелока. Гидроксид алюминия кальцинируется с получением глинозема, карбонатные растворы подвергаются политермическому выпариванию с выделением соды, поташа и галлия. Все компоненты исходного сырья используются полностью, без отходов. В этом заключается уникальность этой крупномасштабной промышленной технологии переработки нефелинов. Способ комплексной переработки нефелинов реализован в России на трех предприятиях: Волховском алюминиевом заводе, Ачинском глиноземном комбинате и Пикалевском объединении «Глинозем».

В настоящее время наиболее устойчиво и эффективно работает Пикалевское объединение «Глинозем». Это достижение – результат больших усилий по модернизации технологии и внедрению новой техники, постоянного изучения требований рынка и адекватной реакции на меняющуюся конъюнктуру.



Усовершенствованный способ комплексной переработки нефелинов

Эксплуатационные расходы на производство продукции из нефелинового сырья значительно ниже затрат на раздельное производство этих продуктов из традиционного сырья и по общепринятым технологиям.

Исходя из задач сегодняшнего дня и обозримой перспективы, рассмотрим решение наиболее актуальных проблем дальнейшего развития комплексной переработки нефелинов в условиях рыночной экономики.

Повышение комплексности использования нефелинового сырья. При существующей безотходной технологии комплексной переработки нефелинов номенклатура и соотношение выпускаемой продукции не являются оптимальными. Возникает довольно сложная ситуация в связи с диспропорцией между выпуском глинозема и портландцемента: на 1 т глинозема производится 10 т портландцемента, в основном марки 400. При крупномасштабном производстве глинозема (а малые масштабы просто невыгодны) приходится постоянно сталкиваться с проблемой сбыта цемента. Для разрешения этих острых вопросов есть два пути:

- значительное расширение ассортимента выпускаемых марок цемента;

- использование части нефелинового шлама вне цементного производства.

Работы по первому направлению связаны с организацией производства особо быстротвердеющих цементов для монолитного строительства, производства безусадочных, саморасширяющихся, напрягающих цементов на основе алюминатных добавок (продуктов и белых шламов глиноземного производства). Все эти технологии вполне реальны, по ним проведены глубокие исследования с обоснованием физико-химических закономерностей основных процессов и выполнены крупные опытно-промышленные проверки.

Работы по второму направлению ведутся в области технологии строительных материалов высокотемпературного синтеза (стеклокристаллические материалы, керамика), огнеупорных и теплоизоляционных материалов, высокодисперсных наполнителей и др. Наиболее подготовлен к внедрению способ производства высокодиспер-

сных наполнителей, который один может взять на себя 20 % вырабатываемого нефелинового шлама.

Значительным резервом в повышении эффективности комплексной переработки нефелинов являются новые направления использования гидротрановых шламов сверхглубокого обескремнивания и продуктов синтеза карбоалюминатных соединений (технологии получения литейных цементов, тампонажных, быстротвердеющих цементов, герметиков, особо чистых высокоглиноземистых цементов, композиционных материалов и др.). Технологии, основанные на алюминатах кальция и их производных, подготовлены к промышленному внедрению, в настоящее время ведутся работы по опробованию новых продуктов у потребителей [4-6].

Снижение энергетических затрат и уменьшение пылегазовыбросов. В настоящее время шихтоподготовка глиноземных шихт осуществляется мокрым способом путем размола исходных компонентов в трубных мельницах на слабой промводе при влажности пульпы 30 % с последующей корректировкой шихты по химическому составу. Пульпа подается в печь спекания наливом. Мокрая шихтоподготовка ведет к повышенному расходу топлива (1,5 т условного топлива на 1 т глинозема) и ограничивает мощность печных агрегатов. Затраты на топливо составляют основную часть в себестоимости продукции.

С целью существенного снижения расхода топлива разработан сухой способ спекания нефелиновых шихт с учетом особенностей высокотемпературных химических превращений щелочных алюмосиликатных соединений. Это обеспечивает снижение удельного расхода топлива на 30 % и увеличение мощности печного агрегата в 2,5-3 раза. Способ прошел успешную проверку на отечественных пилотных установках и в опытно-промышленном масштабе в Японии.

Компромиссным вариантом усовершенствования передела спекания является полусухой способ, который также достаточно обстоятельно разработан отечественными специалистами. Полусухой способ вклю-

чает традиционную мокрую шихтоподготовку, фильтрацию пульпы со снижением влажности с 30 до 15-18 %, в остальном копируя операции сухого способа. В этом варианте экономия топлива примерно 20 %.

Совместно с иностранными партнерами ведется проработка полусухого способа обжига цементной шихты. На переработку для получения клинкера поступают нефелиновый шлам (40 % H₂O), известняк (16 % H₂O), боксит (21 % H₂O), пиритные огарки (18 % H₂O). Шлам фильтруется до влажности 18 % H₂O и смешивается с остальными компонентами (влажность смеси 17 % H₂O). Смесь направляется в вертикальную мельницу-сушилку, отсюда в 4-ступенчатую систему циклонов с кальцинатором и короткую вращающуюся печь. Расчетная производительность одной технологической линии 5000 т/сутки, вместо 1500 т/сутки по существующему мокрому способу, расход топлива (газа) в 2 раза меньше.

Большой комплекс работ выполнен по совершенствованию выщелачивания нефелиновых спеков. На переделе внедрены классификаторы выщелоченной пульпы – вертикальные аппараты. Классификация нефелинового шлама обеспечила внедрение передовой технологии сгущения и промывки шламов с добавками синтетических флокулянтов, что позволило коренным образом преобразовать технологию, исключив из схемы старые фильтры – сгустители и тяжелый ручной труд по их обслуживанию.

Проведена реконструкция передела автоклавного обескремнивания с использованием аппаратов принципиально новой конструкции, что позволило на 28 % снизить расход пара на переделе. Усовершенствована технология концентрирующей выпарки содопоташных растворов с использованием двухходовых аппаратов и аппаратов с падающей пленкой, что позволило на 19 % снизить расход пара на переделе.

Новые технологии спекания, обжига, выщелачивания, обескремнивания и выпарки наряду со снижением энергетических затрат позволяют решать экологические проблемы, способствуя существенному снижению пылегазовыбросов и тепловыделений.

Повышение качества глинозема и гидрата. До недавнего времени глиноземные заводы, перерабатывающие нефелиновое сырье, выпускали глинозем невысокого качества с позиций современных требований. В условиях рынка такой глинозем, загрязненный кремнеземом (0,08-0,2 % SiO₂), просто не нашел бы сбыта. Поэтому проблема получения глинозема высших марок является ключевой для комплексной переработки нефелинового сырья.

Действительно, в исходном нефелине содержится 28-29 % Al₂O₃ и 43-44 % SiO₂, а в товарный продукт необходимо перевести чистый оксид алюминия с примесью SiO₂ на уровне 0,02 %.

Физико-химические аспекты традиционной технологии обескремнивания алюминатных растворов отражены в работах [7-11].

Толчком к развитию принципиально новых теоретических представлений о процессах полного разделения алюминия (III) и кремния (IV) в щелочно-алюминатных системах послужили наши исследования частных разрезов многокомпонентной системы Al₂O₃ – Na₂O – CaO – SO₂ – CO₂ – SO₃ – H₂O и механизма кристаллизации твердых растворов ряда C₃AH₆ – C₃AS₃ [4, 12, 13].

Новая теория базируется на развитии учения о строении алюминатных растворов и комплексе исследований физико-химических свойств сверхактивных ионообменников – гидрокарбоалюминатов кальция, проявляющих в определенных условиях уникальную способность к полному осаждению SiO₂ из алюминатных растворов. Сущность новой теории заключается в следующем. Для полного разделения гидроксоформ алюминия (III) и кремния (IV) в алюминатных растворах на основе процесса осаждения SiO₂ в составе твердых растворов – гидрогранатов кальция – необходимо обеспечить соизмеримость скоростей построения основы (C₃AH₆) твердого раствора и непосредственно образования самого твердого раствора путем изоморфного обмена 4(OH)⁻ ↔ [SiO₄]⁴⁻. Это главное условие сверхглубокого обескремнивания достигается достаточно медленной перестройкой гексагональной неустойчивой решетки кар-

боалюмината в устойчивую кубическую C_3AN_6 через раствор с образованием промежуточного активного гидроксокомплекса $Ca_xAl_yCN_z$ со структурой, подобной C_3AN_6 .

Выполненные теоретические разработки легли в основу эффективной технологии сверхглубокого обескремнивания, осуществляемой по патенту Российской Федерации и внедренной в Пикалевском объединении «Глинозем». В результате получают качественно новые алюминатные растворы с кремневым модулем 8000-10000 и выше, т.е. достигается полное разделение ионов алюминия и кремния, при этом расход извести по сравнению со старой технологией сокращается в 3 раза. Полученные алюминатные растворы перерабатываются на гидроксид алюминия и глинозем, в котором примесь SiO_2 не превышает 0,015 %. Одновременно за счет активной высокоразвитой поверхности ГКАК снижена в 1,5 раза и отвечает концентрации 0,007 % Fe_2O_3 ,

Таким образом, в объединении «Глинозем» получают самый чистый по химическому составу гидрат и металлургический глинозем, причем продукты отличаются повышенной белизной. Получение химически чистого глинозема создало предпосылки для улучшения его физических свойств.

Сверхглубокое обескремнивание и снижение температуры карбонизации дают хороший эффект по укрупнению и повышению прочности кристаллов гидроксида алюминия и глинозема, возрастанию их поверхностной активности. В результате исследований установлено влияние микродобавок соединений щелочно-земельных металлов на процесс укрупнения гидроксида алюминия. Под их воздействием выход мелких частиц коллоидных размеров заметно уменьшается. Поэтому массовая кристаллизация гидрата протекает в основном без участия псевдокристаллических структур на основе роста сферолитов гиббсита и их агрегирования с минимальным выходом пылящих фракций.

По своим физическим свойствам полученный гидроксид и глинозем приближаются по качеству к известному глинозему песочного типа фирмы «Алкоа», но превосходят его по химической чистоте и белизне.

Разработка отечественной технологии получения песочного глинозема высших марок из нефелинов имеет большое значение для существенного повышения эффективности работы газоочистных систем в производстве алюминия. Использование активного песочного глинозема, например, при сухой очистке отходящих газов алюминиевых электролизеров, уменьшает выброс фтора и канцерогенных веществ в 2-2,5 раза, а выброс пыли в 2 раза.

Использование новых карбоалюминатных реагентов в процессах получения высококачественного глинозема только в условиях Пикалевского объединения «Глинозем» позволило сократить количество экологически небезопасных агрегатов (шахтных печей), задействованных в производстве, в 3 раза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сизяков В.М. Состояние и проблемы развития алюминиевой промышленности России в условиях экономики переходного периода // Цветные металлы. 2000. № 11-12.
2. Производство глинозема / А.И.Лайнер, Н.И.Еремин, Ю.А.Лайнер, И.З.Певзнер. М.: Металлургия, 1978.
3. Певзнер И.З. Обескремнивание алюминатных растворов / И.З.Певзнер, Н.А.Макаров. М.: Металлургия, 1974.
4. Сизяков В.М. Повышение качества глинозема в попутной продукции при переработке нефелинов / В.М.Сизяков, В.И.Корнеев, В.В.Андреев. М.: Металлургия, 1986.
5. 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.
6. Кузнецов А.А. Опыт работы ОАО «Пикалевское объединение «Глинозем» по модернизации и реконструкции производств / А.А.Кузнецов, В.М.Сизяков // Цветные металлы. 1999. № 9
7. Кузнецов С.И. Физическая химия производства глинозема по способу Байера / С.И.Кузнецов, В.А.Деревянкин. М.: Металлургия, 1964.
8. Краус И.П. Исследование системы $Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ при 100-280 °С / И.П.Краус, В.А.Деревянкин, О.И.Кузнецов // Цветные металлы. 1968. № 7.
9. Ни Л.П. Комбинированные способы переработки низкокачественного алюминиевого сырья / Л.П.Ни, В.Л.Райзман. Алма-Ата: Наука, 1988.
10. Манвелян М.Г. Обескремнивание щелочных алюминатных растворов / М.Г.Манвелян, А.А.Ханамирова. Ереван: Изд-во АН Армянской ССР, 1973.

11. Пучков П.В. Упругость пара в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 300°C / П.В.Пучков, О.К.Чахальян // Журнал прикладной химии. 1976. Т.49. № 6.

12. Сизяков В.М. Механизм взаимодействия кремнезема с известью в алюминатно-щелочной среде // Тео-

рия и практика обескремнивания алюминатных растворов / Цветметинформация. М. 1971.

13. Сизяков В.М. Синтез и физико-химические свойства гидрокарбоалюмината кальция / В.М.Сизяков, Г.М.Высоцкая, Д.И.Цеховольская // Цветные металлы. 1974. № 9.