В.М.Сизяков

УДК 669.721

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ В ОБЛАСТИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РУД ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Рассмотрены вопросы совершенствования технологии комплексной переработки небокситового алюминиевого сырья – нефелинов; синтеза тугоплавких соединений титана; технологии извлечения платины и ее спутников; интенсификация аппаратов автогенной плавки сульфидных материалов.
Исследования выполнены при поддержке РФФИ («Программа поддержки ведущих научных школ» – проект 00-15-99070).

The questions of improving technology of complex processing of non-bauxite aluminium raw material – nephelines; synthesis of titanium refractory compounds; technology of platinum and its companions extraction; improvement of devices for autogenous smelting of sulphide materials are given an account of. The research is executed with RFFI (Russian Fund for Fundamental Research) support (The Programme of the Leading Scientific Schools Support – Project 00-15-99070).

* * *

Нефелины. Разработаны научные основы и технология низкотемпературного синтеза гидрокарбоалюмината кальция (ГКАК) $4CaO\ Al_2O_3\ mCO_2\ 11H_2O$ в алюминатно-щелочной системе. Время кристаллизации ГКАК в алюминатных растворах составляет 40 мин против четырех месяцев их выделения в условиях водной среды. Это позволило создать промышленную технологию получения ГКАК и использовать его для совершенствования способа комплексной переработки нефелинов.

Получение ГКАК осуществляется в промышленных условиях путем смешения глубокообескремненного алюминатно-содового раствора с известковым молоком. Синтез ГКАК протекает в вакуум-охладителе при температуре 50 °С в течение 2-3 мин, после этого суспензия перемешивается еще около 40 мин, соотношение между алюминатным раствором и известковым молоком равно 3:1.

Синтезированный ГКАК в виде суспензии используется в крупном промышленном масштабе для полного разделения ионов алюминия и кремния при производстве глинозема высших марок из низкокачественного алюминиевого сырья – нефелинов.

Производные гидрокарбоалюминатов кальция, образующиеся в результате разделения ионов Al(III) и Si(IV), представляют собой гидрогранаты кальция $3CaO \cdot Al_2O_3 \times \times 0{,}1SiO_2\ 5{,}8H_2O$. Они перерабатываются на специальные вяжущие материалы литейные цементы «Гидралюм». Для этого промышленный гидрогранатовый шлам фильтруют и отмывают от щелочи до 1 % Na_2O. Обжиг промытого гидрогранатового шлама осуществляли в сушилке с выносной топкой при температуре в слое ~450 °С, время прокалки ~4 ч. Реакция дегидратации гидрогранатового шлама идет до содержания кристаллизационной воды, равного 1,5 молям,

$$3CaO\ Al_2O_3 \cdot 0{,}1SiO_2 \cdot 5{,}8H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0{,}1SiO_2 \cdot 1{,}5H_2O + 4{,}3H_2O\uparrow$$

В результате обжига полутораводная фаза приобретает вяжущие свойства. Полученный продукт используется как литейный цемент в качестве добавки (3-5 %) к формовочным и стержневым смесям.

На основе небольших добавок ГКАК и гипса к рядовому клинкеру Пикалевского объединения «Глинозем» разработаны новые виды напрягающих (НЦ), безусадочных

быстротвердеющих, тампонажных цементов и герметиков.

В основе получения всех новых типов цементов и герметиков лежит реакция взаимодействия гидрокарбоалюмината кальция с гипсом, в результате которой образуется расширяющийся компонент – эттрингит. Те или иные свойства новых продуктов определяются дозировкой ГКАК и гипса в каждой конкретной технологии при соотношении между ними 1:1.

При производстве напрягающего цемента (НЦ-20) добавка ГКАК составляла 5 % (гипса 5 %). Было выпущено несколько промышленных партий цемента НЦ-20 общим количеством 6000 т. Полученный напрягающий цемент использован при строительстве сооружений повышенной водонепроницаемости и прочности в Санкт-Петербурге.

Для производства опытных партий безусадочных быстротвердеющих цементов, тампонажных цементов и герметиков ГКАК и гипс дозировали из расчета 2-2,5 %, в тампонажные цементы вводили также $CaCl_2$, в герметики – латексные добавки.

С добавками сухих карбоалюминатов было выпущено 500 т быстротвердеющего безусадочного цемента, у которого прочность на вторые сутки составила 32 МПа, после 28 суток 55 МПа; для РАО «Газпром» приготовили 250 т тампонажного цемента, который был успешно испытан для тампонирования нефтяных и газовых скважин в условиях вечной мерзлоты в Новом Уренгое; объединение «Глинозем» систематически поставляет сухие кальциевые алюминатные добавки Санкт-Петербургскому АО «Метрострой», который использует их для получения герметиков и гидроизоляционных смесей.

Разработана технология портландцемента повышенного качества на основе использования сульфатно-карбоалюминатного минерализатора.

Недостатком известных сырьевых смесей является их затрудненный обжиг, связанный с относительно низким содержанием жидкой фазы. Затрудненный обжиг проявляется в плохой гранулируемости клинкера, обжиг ведется в условиях сплошной запыленности при повышенной температуре, следствием чего является неустойчивость технологии, снижение качества портландцемента, низкая стойкость футеровки и повышенный расход топлива.

Целью технологических исследований являлось совершенствование процесса спекания клинкера, обеспечивающее повышение качества портландцемента, лучшее формирование гранул клинкера (уменьшение пыления), образование обмазки (гарнисажа), повышение стойкости футеровки, снижение расхода топлива, упрощение управления процессом.

Поставленная цель была достигнута вводом в сырьевую смесь комплексного минерализатора обжига сульфокарбоалюминатного типа с соотношением сульфат кальция: карбоалюминат кальция = 1 (1-2).

При обжиге предлагаемой сырьевой смеси происходит взаимодействие сульфатного и карбоалюминатного компонентов комплексного минерализатора с образованием низкоосновных сульфоалюминатов кальция типа $4CaO\ Al_2O_3\ nSO_3 \cdot (12\text{-}18)H_2O$. Последующая реакция сульфоалюминатов с сырьевой смесью приводит к появлению низкоплавких эвтектик и микрорасплавов, количество жидкой фазы при спекании увеличивается, что и является основой для улучшения условий жидкофазного спекания клинкера и достижения поставленных в исследованиях целей.

Внедрение технологии в ОАО «Пикалевское объединение "Глинозем"» в 2000 г. обеспечило устойчивое высокое качество выпускаемого портландцемента, прочность на сжатие увеличилась на 3-4 МПа; резко повысилась стойкость футеровки в зоне клинкерообразования, с 45 до 180 суток, расход топлива сократился на 1 %, достигнуто отличное образование гранул клинкера, существенно упростился процесс управления технологическим режимом цементных печей, реальный экономический эффект составил 3,4 млн руб.

Титан. На механизм синтеза карбидов и нитридов титана определенное влияние оказывает термическая стабильность исход-

ных хлоридов углерода CCl_4 и C_2Cl_4; из них предпочтение отдается C_2Cl_4 как наиболее стабильному соединению.

В технологии синтеза применяли смесь $TiCl_4$ и C_2Cl_4 при 5-10-процентном избытке последнего, коэффициент использования магния 30-40 %, температура процесса восстановления 900-1000 °С. Продукт восстановления, полученный при восстановлении в атмосфере аргона согласно реакции

$$2TiCl_4 + C_2Cl_4 + 6Mg \rightarrow 2TiC + 6MgCl_2,$$

представлен одной фазой с параметром решетки a 0,4323-0,4328 нм. Исследование шлифов карбидов титана показало, что он состоит в основном из мелких образований размером около 50 мкм и ниже; отдельные крупные конгломераты встречаются редко. После измельчения карбида титана наблюдаются агломераты из спекшихся мелких отдельных зерен размером 1000-2500 нм. Таким образом, неоднородная структура полученного продукта свидетельствует о протекании процесса восстановления в неравновесных условиях.

Сканирование отдельных агломератов с относительно ровной поверхностью свидетельствует о приближенно равномерном распределении титана в карбиде по сравнению с карбидом, полученным при восстановлении смеси $TiCl_4$ и C_2Cl_4. При этом имеет место корреляционная зависимость между содержанием железа и хлора, а также магния и хлора. В первом случае это связано с диссоциацией тетрахлорэтилена и образованием элементарного хлора, который взаимодействует с материалом реактора. Наличие корреляции магний – хлор свидетельствует о присутствии хлорида магния в порах карбида титана.

Изучение влияния технологических факторов на содержание связанного углерода показало, что его концентрация имеет тенденцию к увеличению по мере повышения температуры процесса восстановления; соответственно количество свободного углерода снижается.

При повышении скорости процесса восстановления также наблюдается тенденция к увеличению содержания связанного углерода. Это можно объяснить возрастанием температуры в микроочаге реакции. При этом происходит снижение количества свободного углерода, что обусловлено сокращением времени пребывания тетрахлорэтилена (C_2Cl_4) в зоне реакции и уменьшением степени диссоциации. В конечном итоге наблюдается понижение концентрации свободного углерода.

При магниетермическом восстановлении смеси $TiCl_4$ и C_2Cl_4 в атмосфере азота

$$2TiCl_4 + C_2Cl_4 + 6Mg + Ma_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow 2TiCN + 6MgCl_2$$

процесс протекает с высокой скоростью, при этом наблюдается резкое снижение давления в реакторе. Полученный продукт, согласно рентгенофазовому анализу, представлен карбонитридом титана с параметрами решетки 0,425-0,431 нм, а также карбидами и нитридами титана с искаженными параметрами. Стехиометрия полученного тугоплавкого соединения соответствует формуле $TiC_{0,48}N_{0,43}$.

Микроструктурный анализ показал наличие неоднородных агрегатов, в которых наблюдаются трещины и образования в виде полос: присутствуют удлиненные губчатые формирования. В случае измельчения карбонитрида титана проба представлена округлыми зернами, более мелкими, чем карбид титана (50-100 нм).

Все это свидетельствует о быстром процессе образования тугоплавких соединений титана в неравновесных условиях. Сканирование плотных агломератов карбонитридов показывает равномерное распределение титана и железа по длине. Содержание хлора, как и в карбиде титана, корреспондируется с содержанием магния и в меньшей степени с концентрацией железа.

Технологические факторы оказывают определенное влияние на состав продуктов синтеза: увеличение скорости процесса приводит к уменьшению содержания азота и связанного углерода, что связано с повышением температуры в зоне реакции.

Проведенные эксперименты позволяют считать, что применение тетрахлорэтилена (C_2Cl_4) вместо CCl_4 способствует созданию

благоприятных условий для синтеза тугоплавких соединений: образуются мелкокристаллические структуры с равномерным распределением титана в зерне, значительно уменьшается содержание свободного углерода в карбонитриде. Кроме того, концентрация азота практически не зависит от содержания связанного углерода, в то время как при синтезе карбонитрида титана из порошков титана и сажи, а также при восстановлении смеси $TiCl_4$ и C_2Cl_4 эта зависимость существенна. Все эти факторы в определенной степени свидетельствуют об активном взаимодействии частиц титана и углерода в момент их образования при восстановлении смеси $TiCl_4$ и C_2Cl_4 магнием, что в конечном итоге приводит к синтезу карбонитрида титана заданного стехиометрического состава.

Платина, золото, серебро, редкие элементы. Целесообразно сосредоточить переработку платиносодержащих продуктов разделения файнштейна в медной ветке, где используется кек хлорного выщелачивания никелевого концентрата флотации файнштейна. Анализ литературных, производственных и расчетных данных показал, что в анодной плавке более 85 % Pt, Pd, Rh, Ir, Au и 75 % Ag концентрируется в меди. В газовую фазу переходит 85 % Os, 20 % Ru и 10 % Ag. Тетраоксид рутения улавливается в системе сухой газоочистки; основная часть осмия – в стандартной системе мокрой газоочистки с последующей передачей богатых растворов газоочистки (40-50 мг/л) на извлечение осмия.

Флотационное обогащение шламов от электрорафинирования анодной меди отделяет 60 % Ni, 80 % SiO_2, 80 % селенидной и 50 % сульфидной меди, что обеспечивает резкое снижение содержания SiO_2 (до 0,1 %) в шламе и сокращение его выхода в 2 раза.

Для переработки медеэлектролитных шламов, обогащенных селеном и благородными металлами, может быть использована действующая технология в химико-металлургическом цехе комбината «Североникель», включающая окислительный обжиг для отгонки селена, сульфатизацию с последующим водным выщелачиванием, извлечение хлорида серебра и автоклавное выделение платиноидов из серно-кислых растворов.

При химической переработке платиносодержащих хромитов по технологии спекания на стадии водного выщелачивания огарка получают концентрированные хроматные растворы, в которые в зависимости от степени сатурации извлекается 55-85 % палладия, 50-70 % платины, до 20 % родия, рутения и иридия. Дальнейшая переработка хроматных растворов на бихромат включает обязательную операцию очистки их от алюминия путем осаждения гидроксида алюминия серной кислотой или хромово-кислым натрием.

Поведение платиновых металлов при нейтрализации монохроматного раствора определяется условиями гидролиза платинометальных комплексов и присутствием в пульпе гидроксида алюминия, обладающего сорбционными свойствами.

При pH = 10÷12 осаждается подавляющая (более 90 % осадившегося) часть палладия. Извлечение палладия в кек при pH = 8 без выдержки пульпы перед фильтрацией составляет 64,5 %, алюминия – более 98,5 %. Нейтрализация не влияет на поведение платины, практически полностью остающейся в растворе.

Гидроксид алюминия, обладающий высокоразвитой поверхностью, обеспечивает дополнительную сорбцию комплексов палладия, благодаря этому увеличивается степень осаждения палладия дополнительно на 7-10 % в малой зависимости от интервала температур – 20-80 °С. Достигнуто извлечение палладия в кек 73,8 %.

Предварительные расчеты показывают, что при содержании в хромитовом сырье ~0,5-1,0 г/т платиновых металлов гидроксид алюминия может их содержать до 10-20 г/т. С учетом этих данных отвалы химических комбинатов, перерабатывающих хромитовые руды (более 1 млн т в год), представляют техногенное платиносодержащее месторождение. Скорость накопления в них платиновых металлов достигает 100-300 кг в год, что позволяет ввиду долговременности функционирования предприятий предпола-

гать наличие в этих отходах нескольких тонн платиновых металлов. Для извлечения платиновых металлов из кеков целесообразно применение методов, обладающих высокой селективностью по отношению к платиноидам, например ионной флотации.

Интенсификация аппаратов автогенной плавки. Общей характеристикой всех аппаратов, работающих по системе газ – расплав, является прямая зависимость их производительности от количества дутья, подаваемого в единицу времени:

$$A = 1440\upsilon_{под}/\upsilon_{уд},$$

где 1440 минуты в сутках; $\upsilon_{под}$ – объем подаваемого дутья, нм³/мин; $\upsilon_{уд}$ – удельный расход дутья, отвечающий физико-химическим взаимодействиям, протекающим в расплаве и являющийся функцией химического состава шихты.

Экспериментальными исследованиями установлены следующие предельные значения количества дутья в расчете на 1 м³ рабочего объема аппарата:

Вертикальный конвертер с донной подачей дутья	4-5 нм³/мин
Горизонтальный конвертер	6-8 нм³/мин
Вертикальный кислородный конвертер	8-10 нм³/мин

Поиск путей возможного повышения производительности аппаратов конвертерного типа за счет увеличения дутьевой нагрузки привел к принципиально новому способу подачи верхнего непогруженного дутья. Этот способ заключается в использовании кинетической энергии нескольких сверхзвуковых струй, внедряющихся в расплавленную ванну по периферии цилиндрического аппарата, что создает своеобразный «циклонный» эффект, препятствующий выбросам расплава и позволяющий резко увеличить дутьевую нагрузку на аппарат.

Опыты на физических моделях с использованием жидкостей различной плотности и вязкости, до реальных расплавов включительно, показали, что дутьевая нагрузка в этом варианте на 1 м³ объема аппарата может быть доведена до 45-60 нм³/мин.

Тепловой баланс такого процесса для плавки сульфидных медно-никелевых руд в общем виде может быть представлен уравнением (на 1 т шихты)

$$X + Q_{д} + Q_{экз} + Q_{шихт} =$$

$$= Q_{г} + Q_{шл} + Q_{шт} + Q_{внеш} + Q_{энд}.$$

Отсюда

$$X = Q_{г} + Q_{шл} + Q_{шт} + Q_{внеш} +$$

$$+ Q_{энд} - Q_{д} - Q_{экз} - Q_{шихт},$$

где X – потребность в каком-либо источнике тепла (теплопотребление шихты, кДж/т); условие $X < 0$ является признаком автогенности; $Q_{шт}$, $Q_{шл}$, $Q_{г}$ – соответственно теплосодержания штейна, шлака, газов в тех количествах этих продуктов, которые соответствуют 1 т исходной шихты; $Q_{д}$ – теплосодержание дутья; $Q_{шихт}$ – физическое теплосодержание шихты; $Q_{внеш}$ потери тепла аппаратом во внешнюю среду, в том числе и на работу охлаждаемых элементов аппарата.

Из всех статей теплового баланса значения $Q_{экз}$, $Q_{шт}$, $Q_{шл}$, $Q_{энд}$ однозначно определяются составом исходной шихты и конкретными физико-химическими превращениями, осуществляемыми в аппарате.

Верхняя непогруженная подача дутья предопределяет использование водоохлаждаемых фурм, поэтому $Q_{д} \approx 0$.

Статья $Q_{шихт}$ является весомой для варианта переработки расплавов, полученных на предыдущем этапе технологии (например, штейн, полученный в отражательной или электрической печи), или при подогреве шихты, например отходящими газами, что желательно, но на практике пока не осуществляется.

Особое внимание следует обратить на две статьи, поддающиеся манипулированию: $Q_{г}$ и $Q_{внеш}$. Теплосодержание газов $Q_{г}$ является прямой функцией концентрации кислорода в дутье. Обогащение дутья кислородом уменьшает объем газов за счет убыли азота. При использовании технического кислорода объем газов становится минимальным и тем достигается и минимальный вынос тепла газами.

Внешние теплопотери слагаются из теплоотдачи контура аппарата в атмосферу и выноса тепла водой, охлаждающей те или иные элементы конструкции аппарата (в том числе и фурмами),

$$Q_{внеш} = \alpha_{\Sigma}(t_1 - t_2)\tau A/a;$$

$$\upsilon = A/a,$$

где a – удельная производительность аппарата на 1 м³ его объема, т; A – суточная производительность, т; υ – объем аппарата, м³; α_{Σ} – суммарный условный коэффициент отдачи тепла, кДж/(м³·ч·°С); τ – время переработки 1 т шихты, ч; t_1 и t_2 – температура теплоотдающих поверхностей и внешней атмосферы, °С.

Как видно из полученного выражения, внешние теплопотери обратно пропорциональны удельной производительности аппарата, которая при использовании пространственно ориентированных периферийных фурм возрастает в 6-10 раз.

Новая конструкция фурм, предложенная кафедрой МЦМ и названная радиально-осевой, имеет малую длину, отвечающую лишь толщине футеровки стен аппарата. Контакт с огневой средой имеет лишь рабочая головка, входящая в рабочее пространство не более чем на 120-150 мм, вследствие этого расход воды на такую единичную фурму не превышает 3 м³/ч, а на комплект из 6 фурм с диаметром насадок по 20 мм суммарный расход воды не превышает 20 м³/ч (вместо 80 м³/ч на существующих фурмах).

Снижение внешних теплопотерь за счет приведенных факторов может компенсировать некоторое снижение статьи $Q_{экз}$, связанное с вовлечение в переработку руды с пониженным содержанием серы (до 22-23 % по сравнению с 26-30 %), и обеспечить переработку такой руды в автогенном режиме без дополнительного ввода какого-либо топлива. Серьезным резервом экономии энергоресурсов является и вторичное использование тепла отходящих газов на подогрев шихты $Q_{шихт}$.