

УДК 669.712

**А.А. Клименко, В.Н. Вечерко, Л.И. Кукоба (ООО «Промцемент»),
В.В. Шаповалов, В.И. Ванин (ДонНТУ)**

О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ГЛИНОЗЕМА ИЗ ОТХОДОВ УГЛЕ- И ГОРНОДОБЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ МЕТОДОМ СПЕКАНИЯ БЕСЩЕЛОЧНОГО СЫРЬЯ С ИЗВЕСТНЯКОМ

Исследована двухкомпонентная шихта (аргиллит-мел, каолин-мел) для извлечения глинозема методом спекания с известняком, отработан температурный режим спекания, обеспечивающий саморассыпание спека и высокую степень извлечения глинозема.

Ключевые слова: аргиллит, каолин, мел, саморассыпавшийся спек, выщелачивание, алюминат натрия, глинозем.

Досліджено двохкомпонентну шихту (аргіліт-крейда, каолін-крейда) для вилучення глинозему методом спікання з вапняком, відпрацьован температурний режим спікання, що забезпечує саморозсипання спеку і високий ступінь вилучення глинозему.

Ключові слова: аргіліт, каолін, крейда, саморозсипаючий спек, вилуговування, алюмініат натрію, глинозем.

Геотехногенные отходы, накопленные при разработке месторождений горнодобывающей, в частности угольной, промышленности, могут выступать в Украине перспективным сырьем для производства глинозема. В настоящее время в результате добычи угля скопилось сотни миллионов тонн твердых техногенных отходов, которые, с одной стороны, представляют ценность в качестве источников сырья для промышленности, а с другой – значительно ухудшают экологическую обстановку. Основными компонентами техногенных отходов угледобывающей, металлургической промышленности и топливно-энергетического комплекса являются диоксид кремния SiO_2 (кремнезем), оксид алюминия Al_2O_3 (глинозем), оксид железа(III) Fe_2O_3 , в качестве примесей — оксиды титана, натрия и т. д. Например, средний состав породы терриконников представляют аргиллиты, содержащие по основным компонентам 50 — 60 мас.% SiO_2 , 15–18 мас.% Al_2O_3 , 6–10 мас.% Fe_2O_3 . На территории Украины находятся десятки млн. т вскрышных пород отвалов карьеров, составной частью которых являются каолины, содержащие до 30–35 мас.% Al_2O_3 , 50–55 мас.% SiO_2 , до 1 мас.% Fe_2O_3 .

На сегодня основным сырьем для извлечения глинозема являются бокситы, распространенные в Австралии, Бразилии, Ямайке, Гайане и др. Переработка бокситов осуществляется по методу Байера. Преимущество данного метода заключается в экономичности и относительной простоте извлечения глинозема. Однако, для Украины бокситы являются импортируемым сырьем, стоимость которого по некоторым экспертным оценкам будет возрастать. Существенным недостатком способа Байера получения глинозема из бокситов является накопление высокощелочного красного шлама, занимающего большие территории и представляющего угрозу с экологической точки зрения.

Метод спекания глиноземосодержащего сырья с известняком является достаточно универсальным и используется в случае большого содержания в сырье кремнезема. В частности, он является основным методом для переработки нефелинов, содержащих значительное количество щелочных металлов. В [1] на примере каолина Ангренского месторождения и Ургазского известняка показана возможность извлечения глинозема методом спекания бесщелочного сырья с известняком. В [2] отме-

чается, что метод спекания бесщелочного сырья с известняком достаточно чувствителен к содержанию в сырье таких примесей, как MgO , TiO_2 , Fe_2O_3 , затрудняют процесс спекания и извлечение из спеков глинозема. В целом, из анализа литературных данных [1–6] следует, что реализация данного способа будет зависеть от химико-минералогического состава глиноземсодержащего сырья и в каждом конкретном случае требует уточнения параметров процессов спекания и извлечения глинозема.

Целью настоящей работы являлась проверка возможности извлечения глинозема из отходов горнодобывающей промышленности Донбаса и выбора условий спекания шихты, обеспечивающих максимальную степень извлечения глинозема.

В качестве сырьевых материалов рассматривались:

а) аргиллит — отход горнодобывающей промышленности (угольные отвалы, терриконики);

б) вскрышные породы месторождения каолина;

в) некондиционные отходы содового производства — мел (фракция менее 30 мм).

В табл. 1 приведен химический состав сырьевых компонентов, использованных при проведении исследования. Высокое содержание диоксида кремния в сырьевых глиноземсодержащих материалах предопределяет использование метода спекания сырья с известняком (для связывания SiO_2 в силикаты кальция) с последующим извлечением глинозема из спека щелочными растворами. Данный метод принципиально позволяет осуществлять комплексную переработку геотехногенных отходов на глинозем и цемент.

Таблица 1. Химический состав сырьевых материалов

Сырьевой материал	Содержание оксидов, мас. %					
	SiO_2	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	Другие	п.п.п.*
Аргиллит	56,7	-	16,2	7,1	9,7	10,3
Каолин	56,3	-	32,6	0,1	1,7	9,3
Мел	0,8	54,3	0,4	0,3	1,4	42,8

*) п.п.п. — потери при прокаливании.

Перед приготовлением шихты для спекания мел, каолин и аргиллит измельчались в шаровой фарфоровой мельнице отдельно и с помощью сита 008 отбирались фракции с размером частиц менее 0,08 мм, а затем смешивались с расчетным количеством мела. Образцы для эксперимента готовились на 50 и 100 г шихты с добавлением 20 и 40 мл воды соответственно. Спекания проводились в одно- и двухкамерных шамотных лодочках в интервале температур 1250–1360°C, с медленным охлаждением в печи в течение некоторого времени или непосредственно охлаждались на воздухе после достижения максимальной температуры. После извлечения из печи лодочку изолировали каолиновой ватой для

равномерного охлаждения и оставляли охлаждаться на воздухе. После саморассыпания спек, представляющий собой тонкий порошок и комочки, просеивался через сито 1 мм. Если через сито проходил спек в количестве 100%–90%, то качество его саморассыпания оценивалось как отличное, 90–80% — хорошее, 80–70% — удовлетворительное (удовл.), менее 70% — плохое. Рентгенофазовый анализ образцов спека выполнен на дифрактометре ДРОН-2.0 с автоматизированной системой обработки рентгенограмм и идентификации твердых фаз. Использовалось монохроматизированное $Cu-K\alpha$ излучение ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$), в качестве монохроматора был применен изогнутый монокристалл LiF .

Выщелачивание алюмокальциевых спеков проводили содовым раствором концентрацией 100–120 г/л при температуре 70°C. Степень извлечения глинозема определяли как соотношение количества Al_2O_3 , перешедшего в содовый раствор после выщелачивания, к его содержанию в шихте. Концентрацию глинозема в растворе определяли комплексонометрическим методом [7], сущность которого состояла в образовании трилонатного комплекса алюминия при pH = 5,2–5,8 и титровании избытка трилона Б раствором сернокислого цинка в присутствии индикатора кислородного оранжевого.

Как следует из диаграммы состояния $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ (рис. 1), даже без учета других оксидов присутствующих в техногенных отходах, основные компоненты способны образовывать множество соединений. Лишь в небольшом участке диаграммы, ограниченной треугольником состава $2CaO \cdot SiO_2 - 12CaO \cdot 7Al_2O_3 - CaO \cdot Al_2O_3$, образуются фазы с легко извлекаемыми формами глинозема $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ и $CaO \cdot Al_2O_3$. Учитывая значительное содержание в техногенных отходах SiO_2 можно предположить, что основными их компонентами будут свободный SiO_2 и муллит A_3S_2 ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$).

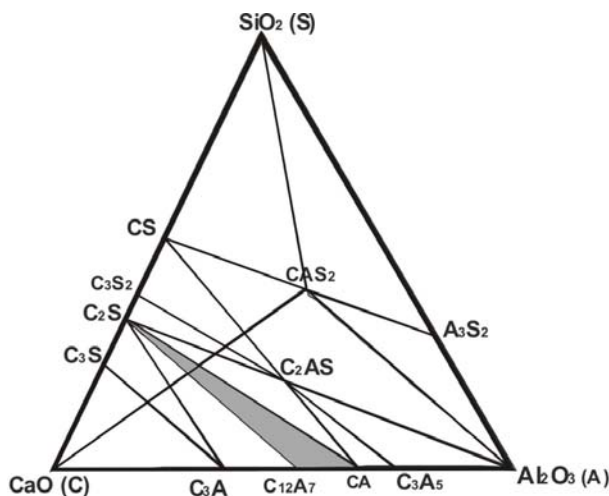


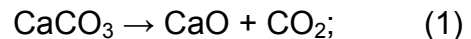
Рис. 1. Диаграмма состояния системы $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ [2]. Заштрихована область составов с легко извлекаемыми формами глинозема

Согласно диаграмме, при соотношениях оксидов в шихте равных

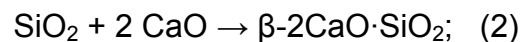
$$\frac{CaO}{SiO_2} = 2; \quad \frac{CaO}{Al_2O_3} = 1,8; \quad \frac{CaO}{Fe_2O_3} = 1,$$

возможно протекание следующих реакций:

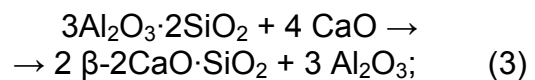
декарбонизация мела:



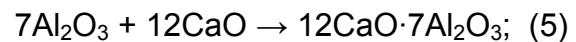
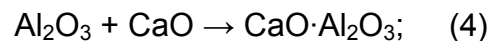
связывание кремнезема в β -форму ортосиликата кальция:



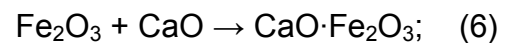
разрушение муллита



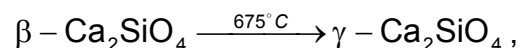
переход глинозема в извлекаемую форму:



связывание оксида железа ($t_{пл} = 1240^\circ C$):



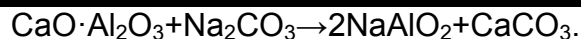
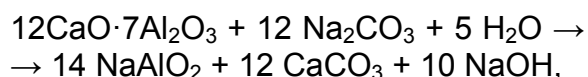
Важным аспектом спекания шихты является подбор таких температурных режимов спекания и охлаждения, которые бы обеспечили не только протекание реакций (1–6), но и получение продуктов в определенных состояниях. Во время спекания и охлаждения в зависимости от температуры и состава возможно образование и взаимное превращение кристаллических, аморфных или стеклообразных фаз. Важнейшим фазовым превращением при охлаждении спека является переход [8]:



сопровождающийся изменением мольного объема Ca_2SiO_4 , что вызывает саморассыпание спека и влияет на степень извлечения глинозема в ходе выщелачивания. Это является важным технологическим моментом, поскольку исключается энергозатратный процесс измельчения спека пе-

ред стадией извлечения глинозема. Содержащиеся в техногенных отходах примеси могут стабилизировать β - Ca_2SiO_4 , образовывать стеклообразные фазы, в результате чего извлечение глинозема практически не происходит.

При обработке рассыпавшегося спека содовым раствором осуществляется переход глинозема в раствор в виде алюмината натрия (NaAlO_2) в соответствии с следующими уравнениями:



Спекание шихты аргиллит-мел (табл. 2). Качество саморассыпания изменяется в зависимости от условий спекания от плохого до хорошего. Наилучшие результаты обеспечивает спекание шихты при температуре 1300–1320°C с выдержкой при этих температурах до 60 минут. Далее необходимо охлаждение спека в печи до 700–1200°C, а затем охлаждение спека на воздухе, что будет вызывать его саморассыпание (рис. 2).



Рис. 2. Саморассыпание спека. Температура спекания 1300°C, охлаждение в печи до 1200°C: 1 – спек из печи; 2 – спек после охлаждения до комнатной температуры

Таблица 2. Влияние температурного режима спекания на качество спека из шихты аргиллит – мел

Массовое соотношение аргиллит: мел	Спекание		Охлаждение в печи		Степень извлечения глинозема, %	Качество саморассыпания спека
	t, °C	Время выдержки, мин.	До t, °C	Время охлаждения в печи, мин.		
1:2,2	1340	0	1340	0	72,7	удовл.
1:2,2	1340	0	700	60	82,5	хорошее
1:2,26	1300	60	1200	40	86,0	хорошее
1:2,42	1300	60	100	360	75,3	удовл.
1:2,6	1320	0	1320	0	44,7	плохое

При более высоких температурах образуется, вероятно, вследствие высокого содержания оксида железа

в аргиллите стеклообразная фаза, трудно поддающаяся дальнейшей переработке по извлечению глинозема содовым раствором.

Данные рентгенофазового анализа (рис. 3) показывают, что основными хорошо выраженными кристаллическими фазами в спеке после саморассыпания являются: $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (Mullite) $\approx 8\%$; Ca_2SiO_4 и не определенная фаза. Последняя, по всей видимости, представляет собой близкие к аморфному состоянию фазы алюминатов кальция и кальциевых ферритов. Алюминийсодержащие фазы, из которых легко извлекается глинозем, на рентгенограмме не проявляются. Следовательно, для получения продукта с высокой степенью извлечения глинозема процесс спекания должен проводиться в режимах спо-

собствующих переходу глинозема в аморфные фазы. Визуально это фиксируется по качеству спека после его саморассыпания. Прослеживается однозначная зависимость между качеством саморассыпания и степенью извлечения глинозема — чем более мелкий спек после саморассыпания, тем больше степень извлечения Al_2O_3 . Максимально достигнутая степень извлечения глинозема составила 86 % от его содержания в аргиллите. Неизвлеченный глинозем согласно рентгенофазовому анализу остается в составе мультита.

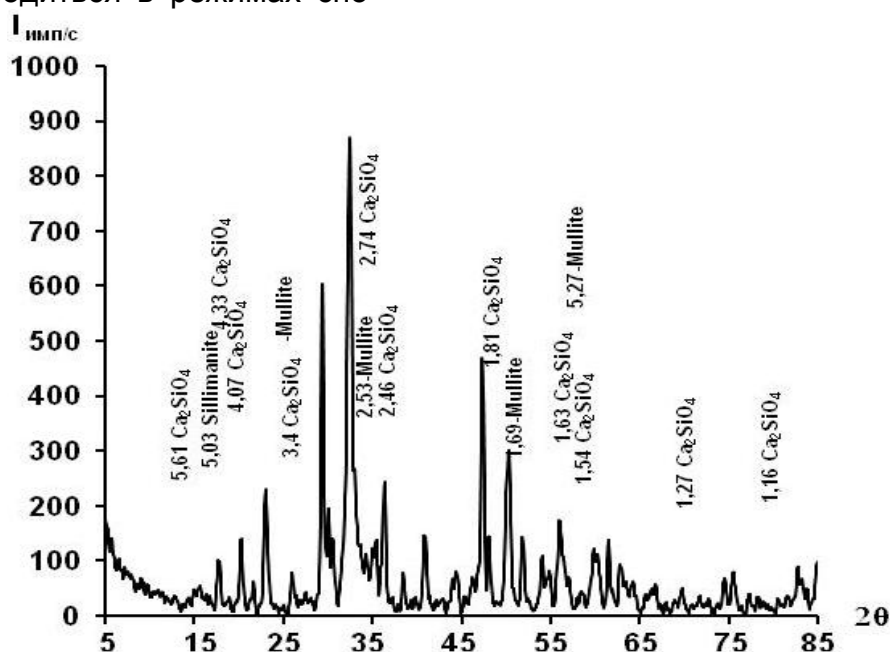


Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма продукта спекания шихты аргиллит – мел. Температура спекания 1300°C

Как следует из рентгенограммы продукта спекания (рис.3), содержащийся в аргиллите кремнезем связывается в белит Ca_2SiO_4 . После извлечения глинозема белитовый шлак имеет следующий состав, мас. %: CaO – 57,2; SiO_2 – 25,4; Al_2O_3 – 4,6; MgO – 1,6; Fe_2O_3 – 1,2; п.п.п. – 9,1, который является ценным компонентом в производстве цементного клинкера.

Спекание шихты каолин-мел (табл. 3). Шихта отличается, вследствие малого содержания оксида железа, повышенной температурой спе-

кания более 1360°C . Спекание шихты при этой температуре в течение 60 минут с дальнейшим охлаждением в печи до 1260°C , а затем охлаждением на воздухе позволяет получить хороший продукт для извлечения глинозема. Достигнутая степень извлечения последнего превышает 90%. Данные рентгенофазового анализа (рис. 4) показывают, что основными хорошо выраженными кристаллическими фазами в спеке после саморассыпания являются: $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (Mullite) $\approx 5\%$; Ca_2SiO_4 – 78%; не определенная фаза – 17%.

Таблица 3. Влияние температурного режима спекания на качество спека из шихты каолин — мел

Массовое соотношение каолин: мел	Спекание		Охлаждение		степень извлечения глинозема, %	качество саморассыпания спека
	t, °C	Время выдержки, МИН.	До t, °C	Время охлаждения в печи, МИН.		
1:2,6	1360	0	1260	15	57,8	плохое
1:2,5	1360	60	1260	40	91,2	отличное
1:2,5	1300	60	1200	30	56,9	плохое
1:2,5	1360	60	1200	60	79,6	удовл.

Алюминийсодержащие фазы, из которых легко извлекается глинозем, находятся в аморфном состоянии и на рентгенограмме не проявляются.

При содержании 326 кг глинозема на 1000 кг каолина, выход глинозема составит около 300 кг. Для получения 1 тонны глинозема потребуется 3,4 тонн каолина и 8,5 тонн

мела. Остаток около 7 тонн, представляющий в основном силикаты кальция в форме белита и некоторое количество алюмината кальция, может быть направлен на производство цементного клинкера. При переработке остатка на цементный клинкер необходимо будет внести мел и содержащий оксид железа добавки.

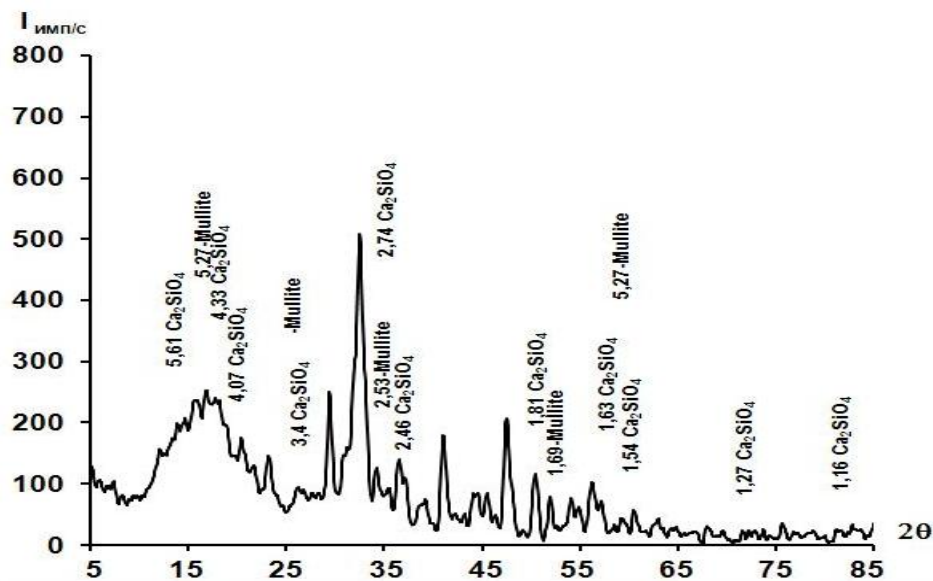


Рис. 4. Рентгеновская дифрактограмма продукта спекания шихты каолин – мел. Температура спекания 1300°C

Таким образом, оценка количества техногенных отходов в Украине показывает, что они могут быть значительной сырьевой базой производства на многие годы. Кроме получения востребованной продукции, переработка техногенных отходов позволит решить многие экологические и социальные проблемы. Существует принципиальная возможность полной комплексной

утилизации техногенных отходов горнодобывающей промышленности, в том числе угледобывающей, по способу спекания с карбонатом кальция в разных его формах. Реализацию процесса утилизации наиболее целесообразно осуществлять на предприятиях цементной промышленности, на которых существует мощное и дорогостоящее помольное, смесительное и об-

жиговое оборудование. Имеющееся оборудование, помимо основных прямых своих функций по производству

цемента, может быть использовано для утилизации шлама, образующегося на стадии извлечения глинозема.

Список использованной литературы

1. Мазель В.А. Разработка режимных условий выщелачивания алюмокальциевых спеков / В.А. Мазель, В.П. Мельникова // Производство глинозема (Труды ВАМИ № 65-66). — Л., 1969. — С. 160–167.
2. Лайнер А. И. Производство глинозема / А. И. Лайнер, Н. И. Еремин, Ю. А. Лайнер. — М.: Metallurgy, 1978. — 420 с.
3. Петров В. П. Новые небокситовые виды глиноземного сырья / Отв. ред. В. П. Петров. — М.: Наука, 1982. — 262 с.
4. Михайлов В. И. Технология производства керамических изделий на основе отходов промышленности / В. И. Михайлов, Н. Т. Кривоносова. — К.: Будівельник, 1983. — 80 с.
5. Мазель, В. А. Производство глинозема / В.А. Мазель. — М.: Metallurgizdat, 1955. — 430 с.
6. Мазель В.А. Разработка условий получения саморассыпающихся алюмокальциевых спеков, пригодных для переработки на глинозем / В.А. Мазель, Н.И. Еремин, В.П. Мельникова // Производство глинозема (Труды ВАМИ № 65-66). — Л., 1969. — С. 153–159.
7. Тихонов В.М. Аналитическая химия алюминия / В.М. Тихонов. — М.: Наука, 1971. — 266 с.
8. Абрамов, В. Я. Физико-химические основы комплексной переработки алюминиевого сырья / В.Я. Абрамов, И.В. Николаев, Г.Д. Стельмакова. — М.: Metallurgy, 1985. — 288 с.

Надійшла до редколегії 06.03.2012

© Клименко А.А., Вечерко В.Н., Кукоба Л.И., Шаповалов В.В., Ванин В.И., 2012

УДК 662.741

С.В. Горбатко (ДонНТУ)

МЕТОД КЕРАМИЧЕСКОЙ НАПЛАВКИ КАК СПОСОБ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ШАМОТНОЙ ФУТЕРОВКИ ШАХТНОЙ ПЕЧИ

Продление срока эксплуатации футеровки шахтных печей в связи с ростом цен на огнеупоры является актуальным вопросом. Метод керамической наплавки позволяет восстановить футеровку в зоне обжига печи.

Ключевые слова: шахтная печь, футеровка, шамотный огнеупор, разрушение, керамическая наплавка.

Продовження терміну експлуатації футеровки шахтних печей у зв'язку із зростанням цін на вогнетриви є актуальним питанням. Метод керамічної наплавки, дозволяє відновити руйнування футеровки в зоні випалу печі.

Ключові слова: шахтна піч, футерування, шамотний вогнетрив, руйнування, керамічна наплавка.

В технологическом процессе сахарного производства используется обожженная известь. Её высокая реакционная способность используется в процессе очистки соков сахарной свеклы [1]. Известь получают из известняка непосредственно на сахарном заводе в шахтной известеобжигательной печи, футеровка которой

выложена шамотом марок ШПД – 39, 43 ГОСТ 1598 - 96 [2].

При обжиге известняка огнеупоры футеровки зоны высоких температур (рис. 1) подвергается действию движущейся массы обжигаемого материала и высокотемпературному воздействию горящего топлива. При обжиге некоторых известняков