

Д. Ф. Нургалиев, д. т. н. В. М. Сизяков, д. т. н. В. А. Утков (✉)

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет»,
Санкт-Петербург, Россия

УДК 628.4.038:666.76.043.045.33

СОКРАЩЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЩЕЛОЧЕЙ В НЕФЕЛИНОВОМ ШЛАМЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ИЗ НЕГО ЖАРОПРОЧНЫХ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Приведены результаты исследований технологии сокращения содержания в нефелиновом шламе оксидов щелочных металлов. Фазой, содержащей щелочи, является гидроалюмосиликат натрия. Методика проводимых экспериментальных исследований предусматривала приготовление водной суспензии с заданным отношением Ж:Т, механическое перемешивание, подогрев, выдержку и разделение пульпы на вакуум-филт্রে. Оработана технология, позволяющая сократить содержание щелочей на 21 % от начального количества щелочи, что обеспечило повышение температуры плавления на 310 °С. Полученные результаты являются основой для проектирования опытно-промышленной установки и разработки огнеупорных теплоизоляционных материалов с заменой дорогостоящего минерального сырья недефицитным техногенным отходом.

Ключевые слова: нефелиновый шлам, жаропрочный теплоизоляционный материал, техногенные отходы, минеральное сырье.

В настоящее время обостряется проблема уменьшения тепловых потерь в высокотемпературном производстве, которые достигают 25–40 %, особенно в северных широтах. Для решения этой задачи необходим поиск новых теплоизоляционных материалов, имеющих невысокую стоимость, повышенную термостойкость, высокую температуру плавления и хорошие теплоизоляционные свойства. Ввиду постоянного повышения стоимости минерального сырья желателно заменять его техногенными отходами. Теплоизоляционные свойства материалов определяются их пористостью. В то же время теплоизоляционные материалы для металлургических печей должны обладать высокой температурой плавления. Такими свойствами обладает отвалный шлам производства глинозема из нефелинового сырья. Проблема состоит в том, что отвалы нефелиновые шламы содержат щелочи, снижающие температуру плавления нефелинового шлама. Высокая пористость нефелинового шлама (45–50 %) объясняется тем, что поры образуются за счет освобождения вещественной массы нефелино-известкового спека в процессе выщелачивания из него Al_2O_3 . Температура плавления нефелинового шлама определяется содержанием в нем около 80 %

тугоплавкого двухкальциевого силиката (температура плавления ~2000 °С). Проблема в том, что эта температура снижается из-за присутствия в нефелиновом шламе около 1,5 % R_2O ($Na_2O + K_2O$).

Техногенное сырье — нефелиновый шлам не является дефицитным материалом. На 1 т глинозема образуется около 6 т нефелинового шлама. В отвалах накоплено около 0,5 млрд т нефелинового шлама. Имеется большое количество работ, посвященных его переработке [1–12]. Имеются и способы применения их для производства огнеупорных материалов [12–20]. В настоящей работе исследования проводили на промышленном нефелиновом шламе, который в ряде случаев подвергался помолу до фракции мельче 0,1 мм. Химический состав промышленного нефелинового шлама, %: SiO_2 32,22, CaO 59,08, MgO 1,66, Fe_2O_3 2,50, Al_2O_3 2,15, R_2O 1,4, $\Delta m_{прк}$ 3,45. В методике предусмотрено получение водной суспензии. Фильтраты анализировали на содержание щелочи (общей и каустической) с использованием титриметрии. Для определения зависимости количества отмываемой щелочи от параметров процесса были проведены экспериментальные исследования, результаты которых приведены в таблице и показаны на рис. 1, 2.

Как показали результаты экспериментов, на процесс доизвлечения щелочи из нефелинового шлама влияют не только соотношение Ж:Т фаз, но и температура процесса, причем оптимальной длительностью процесса можно считать 120 мин, так как дальнейшее увеличение длительности процесса не дает существенного эффекта.



В. А. Утков

E-mail: Utkov_VA@pers.s-pmi.ru

Влияние температуры и длительности процесса на доизвлечение щелочи, %, при разном Ж:Т

Температура, °C	Время, мин		
	30	60	120
<i>При Ж:Т = 1:1</i>			
40	4,15	7,90	8,16
60	5,05	9,25	9,54
80	5,90	9,97	10,14
90	6,09	11,31	12,40
100	6,56	11,99	12,85
120 (в автоклаве)	7,23	13,08	14,04
140 (в автоклаве)	8,36	13,71	15,06
<i>При Ж:Т = 4:1</i>			
40	3,82	9,24	10,26
60	4,12	11,59	12,66
80	4,42	12,67	14,15
90	5,78	15,39	17,08
100	6,43	17,08	19,92
120 (в автоклаве)	7,11	18,34	20,65
140 (в автоклаве)	8,36	19,42	21,34

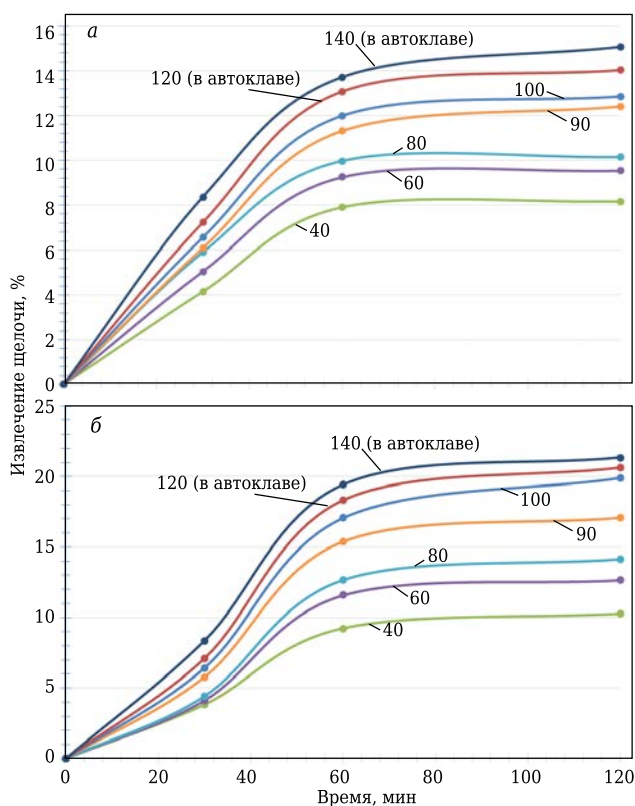


Рис. 1. Зависимость доизвлечения щелочи из нефелинового шлама от температуры (указана на кривых, °C) и длительности процесса при Ж:Т, равном 1:1 (а) и 4:1 (б)

Применение автоклава и повышение температуры до 120–140 °C позволяют увеличить доизвлечение щелочи до 21 %. Полученные образцы нефелинового шлама с уменьшенным содержанием щелочей нагревали в интервале 1000–1500 °C по методу пирометрических конусов. Следует отметить, что молотый нефелиновый шлам гранулировали в смеси с цементом марки 400, который использовали в качестве связки в ко-

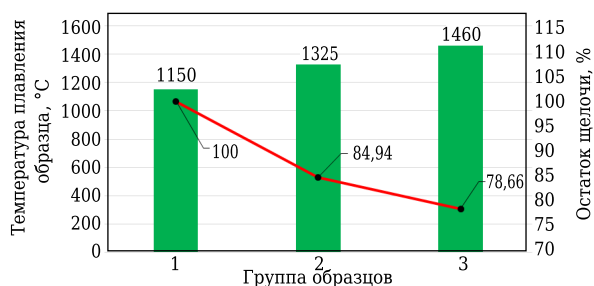


Рис. 2. Графическое отображение результатов нагрева групп образцов с разным количеством щелочи: ■ — температура плавления образца, °C; ● — остаток щелочи, %

личестве 3 мас. % до получения гранул размерами 3–5 мм. Далее гранулы использовали для изготовления опытных образцов, исследуемых на температуру плавления. Результаты испытаний показаны на рис. 2. К первой группе относились образцы, в которых нефелиновый шлам не подвергался доизвлечению щелочей, ко второй — образцы, в которых нефелиновый шлам при Ж:Т = 1:1 и 140 °C 120 мин находился в автоклаве, к третьей — образцы, в которых нефелиновый шлам также находился в автоклаве при Ж:Т = 4:1 и 140 °C 120 мин.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Использование нефелинового шлама в производстве теплоизоляционных материалов направлено на решение актуальной проблемы переработки отходов глиноземного производства.
2. Одна из проблем получения теплоизоляционного материала на основе нефелинового шлама — необходимость повышения температуры плавления материала, чему препятствуют содержащиеся в нефелиновом шламе щелочи.
3. Установлены зависимости температуры плавления образцов на основе нефелинового шлама от условий его промывки.

Библиографический список

1. **Утков, В. А.** Переработка отвальных шламов в качестве элементов высокотехнологичной малоотходной технологии производства глинозема из бокситов и нефелинов / В. А. Утков // Техничко-экономический вестник РУСАЛа. — 2007. — № 18. — С. 51–56.
2. **Утков, В. А.** Опыт освоения подготовки к использованию отвальных шламов глиноземного производства / В. А. Утков, С. А. Николаев, В. М. Сизяков [и др.] // Металлург. — 2008. — № 11. — С. 60–62.
3. **Сизяков, В. М.** Проблемы развития производства глинозема в России / В. М. Сизяков // Цветные металлы Сибири-2009 : сб. докл. первого Международного конгресса (г. Красноярск, 8–10 сентября 2009 г.). — Красноярск, 2009. — С. 120–135.
4. **Сизяков, В. М.** Термодинамика гидрокарбоалюмината кальция в щелочных растворах / В. М. Сизяков, А. Е. Исаков, И. А. Дибров // Цветные металлы. — 2000. — № 9. — С. 120–125.

5. **Сычев, М. М.** Комплексная переработка нефелинового шлама / М. М. Сычев, В. И. Корнеев, Н. С. Шморгуненко [и др.]. — М. : Metallurgiya, 1974.
6. **Мещеряков, И. В.** Применение нефелиновых шламов в дорожном строительстве / И. В. Мещеряков // Современные научные исследования и инновации. — 2012. — № 10.
7. **Нургалиев, Д. Ф.** Исследование теплопроводности новых жаропрочных бетонов с пористыми наполнителями / Д. Ф. Нургалиев, В. М. Сизяков, В. А. Утков // Новые огнеупоры. — 2014. — № 7. — С. 25–27.
8. **Nurgaliev, D. F.** A study of the thermal conductivity of new refractory concretes with porous fillers / D. F. Nurgaliev, V. M. Sizyakov, V. A. Utkov // Refract. Ind. Ceram. — 2014. — Vol. 55, № 4. — P. 304, 305.
8. **Нургалиев, Д. Ф.** Возможность получения противопожарных теплоизоляционных материалов из отвальных нефелиновых шламов / Д. Ф. Нургалиев, В. М. Сизяков, В. А. Утков, В. Ю. Бажин // Журнал «Горный»: информ.-аналит. бюл. — 2017. — Спец. вып. № 5, т. 2. — С. 256–262.
9. **Бричкин, В. Н.** Снижение щелочности нефелинового шлама и проблема качества портландцементного клинкера / В. Н. Бричкин, Е. В. Сизякова, Т. Р. Косовцева // Цветные металлы. — 2005. — № 12. — С. 66–68.
10. **Лайнер, Ю. А.** Физико-химические и технологические основы ресурсосберегающих и экологически чистых технологий комплексной переработки алюминийсодержащего сырья / Ю. А. Лайнер, В. А. Резниченко, А. С. Тужилин [и др.] // Технология металлов. — 2007. — № 6. — С. 2–12.
11. **Кузнецов Д. В.** Усовершенствование технологии комплексной переработки нефелиновых концентратов на основе гидрохимической обработки белитовых шламов глиноземного производства : дис. ... канд. техн. наук. СПб., 2002. — 21 с.
12. **Zhang, Y. F.** Phase diagram for the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ at high alkali concentration / Y. F. Zhang, Y. H. Li, Y. Zhang // J. Chem. Eng. — 2003. — Vol. 48, № 3. — P. 617–620.
13. **Bonaccorsi, E.** Modular microporous minerals: cancrinite-davyne group and C-S-H phases / E.

- Bonaccorsi, S. Merlino // Rev. Miner. Geochem. — 2005. — Vol. 57, № 1. — P. 241–290.
14. **Ventura, G. D.** Single-crystal polarized FTIR spectroscopy and neutron diffraction refinement of cancrinite / G. D. Ventura, G. D. Gatta, G. J. Redhammer [et al.] // Phys. Chem. Miner. — 2009. — Vol. 36. — P. 193–206.
15. **Hawkes, P. W.** Science of microscopy / P. W. Hawkes, J. C. H. Spence. — New York : Springer Science + Business Media, LLC. — 2007. — Vol. 1. — P. 1332.
16. **Sun, Huilan.** Decomposition property of $\gamma\text{-2CaO-SiO}_2$ during leaching process of calcium aluminate slag / Huilan Sun, Bo Wang, Jianxin Zhang [et al.] // Light Metals. — 2014. — P. 81–85.
17. **Wang Xing, Li.** Alumina production theory & technology / Li Wang Xing. — Changsha : Central South University, 2010. — 411 p.
18. **Scarsella, A. A.** Energy in alumina refining: setting new limits / A. A. Scarsella, S. Noack, E. Gasafi [et al.] // Light Metals. — 2015. — P. 131–136.
19. **Mymrin, V.** Environment-friendly method of high alkaline bauxite red mud and ferrous slag utilisation as an example of green chemistry / V. Mymrin, H. A. Ponte, O. F. Lopes, A. V. Vaamonde // Green Chem. — 2003. — Iss. 5. — P. 357–360.
20. **Nyboer, J.** A review of energy consumption and related data: Canadian aluminium industries 1990–1999 / J. Nyboer, A. Laurin, A. Sheppard // Aluminium Industry Association. — 2001. — P. 432–435.
21. **Harnisch, J.** Primary aluminium production: climate policy, emissions and costs / J. Harnisch, I. S. Wing, H. D. Jacoby, R. G. Prinn // Joint Program Report Series, 1999. URL: <http://globalchange.mit.edu/publication/14338>.
22. **Peeler, D. K.** Nepheline formation study for sludge batch 4 (SB4): phase 1 experimental results / D. K. Peeler, T. B. Edwards, I. A. Reamer, R. J. Workman. — United States: N. p., 2005. DOI: 10.2172/881429. ■

Получено 14.05.18
© Д. Ф. Нургалиев, В. М. Сизяков,
В. А. Утков, 2019 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

ALUMINIUM TWO THOUSAND

11-й МИРОВОЙ КОНГРЕСС «АЛЮМИНИЙ ДВЕ ТЫСЯЧИ»
9–13 апреля 2019 г.



г. Тревизо, Италия
www.aluminium2000.com