ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
Քիմիական գիտ. սերիա X, № 2, 1957 Серия химических наук

М. Г. Манвелян и А. Г. Саядян

Исследование процесса химической (щелочной) активизации нефелинового концентрата и изучение его спекания с известняком

Сообщение II. Изучение спекания химически активизированного нефелинового концентрата с известняком

Ранее [1] нами было выяснено, что нефелиновый концентрат при щелочной обработке меняет свой состав и очевидно превращается в активный компонент для процесса спекания с известняком.

Целью настоящей работы является изучение процесса спекания активированного концентрата с известняком и изыскание возможностей проведения процесса при сравнительно низких температурах с повышенными выходами Al_2O_3 и щелочей, обходя ряд нежелательных явлений, связанных с высокой температурой спекания.

Экспериментальная часть

Предметом исследования являлись тонкоизмельченный известняк (месторождение Арзакан, АрмССР) и химически активированный нефелиновый концентрат, полученный в различных условиях щелочной обработки [1].

Химический и гранулометрический составы используемого известняка приводятся в таблицах 1 и 2.

Для изучения процесса спекания готовились шихты с соотношением $CaO : SiO_2 = 2 : 1$ (стандартная шихта). Спекание шихт проводилось при температурах 800, 900, 1000 и 1100° (в некоторых случаях 1200 и 1260°) с продолжительностью 1 час; процесс проводился в платиновых тиглях (вес взятой шихты 30 *г*), помещенных в электрическую печь типа „Марс". Выщелачивание спеков велось в разработанных ВАМИ условиях: температура выщелачивания 70—75°, концентрация щелочного раствора —6 *г/л* Na_2O кауст. +24 *г/л* Na_2O карб., время —15 мин. Шлам подвергался химическому анализу. Выходы Al_2O_3 и

Таблица 1

Химический состав известняка

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	ппп	H_2O при 110°C
1,36	0,80	0,085	53,32	0,61	42,78	0,28

щелочей подсчитывались по химическому составу шламов. Спеки изучались также термически и физически. В таблице 3 приводятся данные извлечения Al_2O_3 и щелочей при различных условиях спекания некоторых „активированных" концентратов (химический состав и условия активации используемых здесь концентратов приведены в табл. 3. сообщения I [1]).

Таблица 2

Гранулометрический состав известняка

Фракция в меш.	Весовой процент
+100	1,85
−100 +150	14,70
−150 +200	21,50
−200 +270	34,36
−270	27,25

Как видно из таблицы 3, по мере повышения температуры активации нефелинового концентрата при одних и тех же условиях спекания извлечение окиси алюминия и щелочей сильно повышается. Так, например, из концентрата, активированного при 90°, извлекается 13—16% окиси алюминия и щелочей, при температуре активации 180°—82—83%, при 220—240° —98—99%.

В таблице 4 приведены результаты извлечения Al_2O_3 и щелочей из неактивированного, а в таблице 5— из активированного (160°, 350 *г/л* NaOH, 1 час) концентрата спеканием их при 800—1260°.

Из таблицы 5 видно, что при 800° извлекается 26,8% Al_2O_3 и 26,1% щелочей. При 1260° извлечение Al_2O_3 доходит до 93,75%, а щелочей —91,8%.

Из сравнения данных таблиц 4 и 5 видно, что если из неактивированного концентрата при 900° выход Al_2O_3 составляет всего 1,2%, то после активации извлечение достигает 40,25%.

С повышением температуры спекания происходит очень медленное увеличение выходов Al_2O_3 и щелочей из неактивированного концентрата. Значительное увеличение выходов замечается только при очень высоких температурах. В случае активизированного концентрата с повышением температуры спекания извлечение Al_2O_3 и щелочей резко повышается.

На рисунках 1—3 показаны термические кривые спекания неактивированного, активированного при 160° и активированного при 240° нефелиновых концентратов с известняком.

Из приведенных кривых видно, что по мере повышения температуры активации термический эффект спекания между известняком и концентратом проявляется значительно раньше (рис. 3). В случае активации при 160° термический эффект несколько отстает (840°, рис. 2). Необработанный нефелиновый концентрат (рис. 1) дает термический эффект при 925°, что почти соответствует термической диссоциации известняка, так как при этой температуре спекание весьма незначительное [2].

В таблице 6 приведен химический состав шламов, полученных после выщелачивания спеков.

Таблица 3

Извлечение Al_2O_3 и щелочей из спеков

№ опыта активации (см. табл. 3 первого сообщения [1])	Условия спекания		Среднее извлечение Al_2O в %	Среднее извлечение щелочей в %
	температура °С	продолжительность в ч.		
1	1000	1	13,30	12,85
	1100	1	16,15	15,50
2	1000	1	20,55	20,05
	1100	1	24,10	23,50
3	1000	1	25,95	24,90
	1100	1	32,05	31,52
4	1000	1	63,45	62,30
	1100	1	72,65	71,50
5	1000	1	68,25	67,00
	1100	1	78,50	77,26
6	1000	1	72,45	71,35
	1100	1	82,52	81,54
7	1000	1	76,10	75,09
	1100	1	87,80	86,50
8	1000	1	92,65	91,80
	1100	1	98,25	97,19
9	1000	1	95,39	94,03
	1100	1	99,10	97,90
10	1000	1	63,55	62,05
	1100	1	71,80	70,56
11	1000	1	71,70	70,09
	1100	1	79,05	77,75
12	1000	1	84,25	83,50
	1100	1	87,45	86,91
13	1000	1	88,45	87,66
	1100	1	92,30	91,17

Приведенные данные показывают, что содержание в шламах Al_2O_3 и щелочей весьма ничтожно.

В таблице 7 приведена пористость спеков, полученных при температуре спекания 1100°.

Для изучения изменения состояния спеков (различных активированных концентратов) в зависимости от температуры, соответствующие шихты (каждая в отдельности) выдерживались последовательно при температурах 1100, 1200, 1300 и 1350° в течение 1 часа. Во всех случаях до 1300° получались неоплавленные, рыхлые спеки, легко растирае-

Таблица 4

Извлечение Al_2O_3 и щелочей из стандартных шихт: нефелиновый концентрат + известняк, в зависимости от температуры спекания

Условия спекания		Условия выщелачивания				Извлечение	
температура °С	продолжительн. в час.	температура °С	концентрация раствора *г/л*		продолжительн. в мин.	Al_2O_3 в % от его содержания в спеке	щелочей в % от их содерж. в спеке
			Na_2O каust.	Na_2O карб.			
800	1	70—75	6	24	15	не обн.	—
900	1	70—75	6	24	15	1,20	1,05
1000	1	70—75	6	24	15	2,50	2,35
1100	1	70—75	6	24	15	12,30	11,85
1200	1	70—75	6	24	15	20,50	19,80
1260	1	70—75	6	24	15	75,80	74,40

Таблица 5

Извлечение Al_2O_3 и щелочей из стандартной шихты: активированный концентрат (160°, 350 *г/л* NaOH, 1 час) + известняк, в зависимости от температуры спекания

Условия спекания		Условия выщелачивания				Извлечение	
температура °С	продолжительн. в час.	температура °С	концентрация раствора *г/л*		продолжительн. в мин.	Al_2O_3 в % от его содержания в спеке	щелочей в % от их содерж. в спеке
			Na_2O каust.	Na_2O карб.			
800	1	70—75	6	24	15	26,80	26,10
900	1	70—75	6	24	15	40,25	39,60
1000	1	70—75	6	24	15	63,56	62,00
1100	1	70—75	6	24	15	71,80	70,56
1200	1	70—75	6	24	15	88,50	87,30
1260	1	70—75		24	15	93,75	91,89

мые пальцами. При 1350° замечалось оплавление спека. Цвет спеков —от бледно-зеленого до темно-зеленого.

Обсуждение результатов

Из проведенных исследований следует, что применение активированного концентрата дает возможность при сравнительно низких температурах спекания значительно ускорить процесс спекания с высоким извлечением Al_2O_3 и щелочей.

Совершенно очевидно, что при щелочной обработке нефелиновый концентрат меняет как химический, так и гранулометрический

Таблица 6

Условия активации			Содержание в %						
температура °С	продолжительн. в час.	концентрация щелочного раствора г/л	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	R_2O	пп
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
180	10	350	30,52	4,13	3,79	56,52	0,50	3,24	0,48
200	10	350	30,90	2,82	3,64	57,60	0,50	2,14	0,68
220	10	350	32,51	0,47	3,79	61,00	0,45	0,36	0,62
240	10	350	32,75	0,25	3,94	61,50	0,55	0,15	0,14

состав и, частично гидратируясь, превращается в активный компонент при процессе спекания, с возможностью активного взаимодействия нефелинового компонента с известняком и отнятием последним SiO_2.

Активация нефелинового концентрата приводит также к уменьшению количества применяемого в шихте известняка, так как при активации некоторая часть SiO_2 из нефелинового концентрата переходит в щелочной раствор. Это имеет большое практическое значение, потому что уменьшается общий поток шихты на каждую тонну получаемого глинозема. Так, если на каждые 100 весовых частей неактивированного нефелинового концентрата требуется 160 весовых частей известняка (стопроцентного), то при спекании концентрата, активированного при 200° (содержание SiO_2—39%), требуется около 130 весовых частей. В соответствии с этим уменьшается количество спека, идущего на получение каждой весовой части глинозема. Кроме того, автоматически увеличивается абсолютное извлечение Al_2O_3 и щелочей, так как относительное содержание алюминатной молекулы в спеке повышается и одновременно с этим понижается содержание двукальциевого силиката. Приведенные в таблицах 4 и 5 данные вполне подтверждают изложенное.

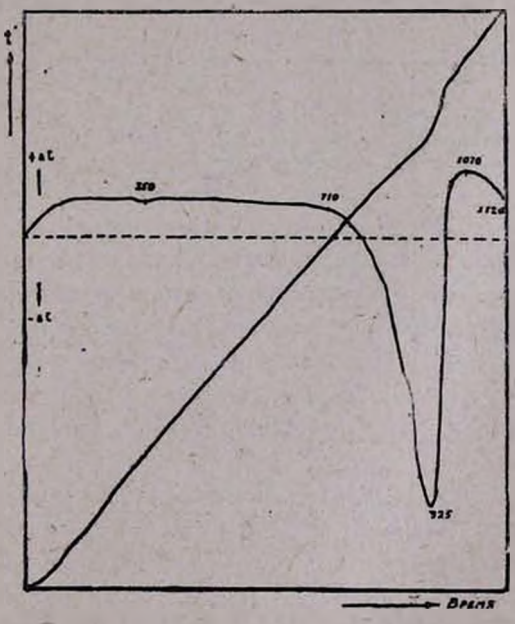

Рис. 1. Термограмма спекания шихты нефелиновый концентрат + известняк.

Согласно данным Мазеля [2] высокие выходы (89 %) Al_2O_3 из шихты нефелиновый концентрат + известняк получаются только при температуре оплавления спека (1300—1360°). В случае активированного концентрата (температура активации 200°) примерно такой же выход (87,5%) получается при температуре спекания 1100°. Если неактивированный концентрат при 1210° дает 50,4% Al_2O_3 (по данным Мазеля), то активированный концентрат (активация при 160°) при 1000° дает 68,6, а при 1100°—74,4%.

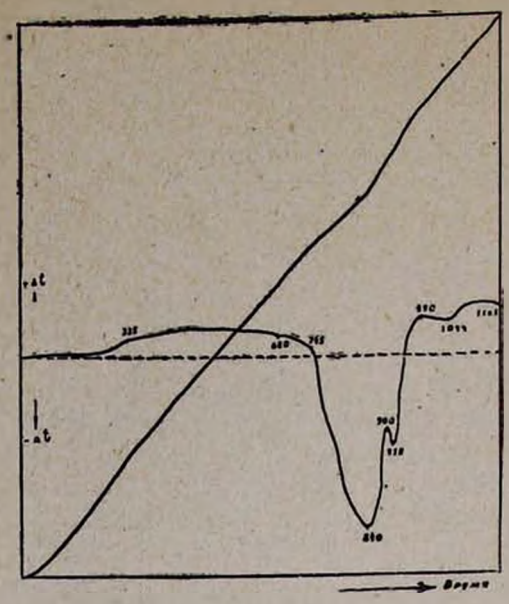

Рис. 2. Термограмма спекания шихты активированный (при 160°, 350г/л NaOH, 10 час.) концентрат + известняк

Из приведенных данных видно, что между активированным и неактивированным нефелиновым концентратом имеется большая разница в смысле спекаемости с известняком.

Кроме указанных положительных сторон активированный концентрат имеет еще ряд преимуществ: для получения высоких выходов Al_2O_3 нет необходимости спекать шихту при более высоких температурах, близких к температуре оплавления и комкообразования спека. Высокая температура вызывает улет щелочей и, следовательно, изменение отношения $Na_2O : Al_2O_3$ в спеке. Это в свою очередь вызывает уменьшение извлечения Al_2O_3. Высокая температура в случае спекания активированного нефелинового концентрата с известняком будет нужна только для кратковременного спекания сравнительно большого количества шихты.

Спек при неактивированном концентрате получается очень твердым, плотным, с меньшей пористостью, вследствие чего несколько затрудняется процесс выщелачивания и достижение высоких выходов Al_2O_3 и щелочей. В случае активированного концентрата спекание идет при сравнительно низких температурах, спеки не комкуются. До температуры 1350° оплавления не происходит. При этом потери щелочей бывают ничтожными, спеки получаются пористыми и легко подвергаются выщелачиванию; полученный шлам значительно легче отмывается от щелочей (особенно в случае концентрата, активированного при 180° и выше, табл. 6), что весьма важно как в смысле достижения высоких выходов щелочей, так и получения пригодного для цементной промышленности шлама [3].

При 800° шихта, состоящая из активированного концентрата и известняка, теряет в весе больше, чем в случае неактивированного. Кроме того, шихта из активированного концентрата при 800° значительно уплотняется, принимает зеленоватый оттенок, тогда как при неактивированном концентрате шихта почти не претерпевает никаких изменений. На основании вышеизложенного в результате проведенных термических анализов спеков (рис. 1—3) можно отметить, что в случае активации нефелиновый концентрат взаимодействует с известняком непосредственно.

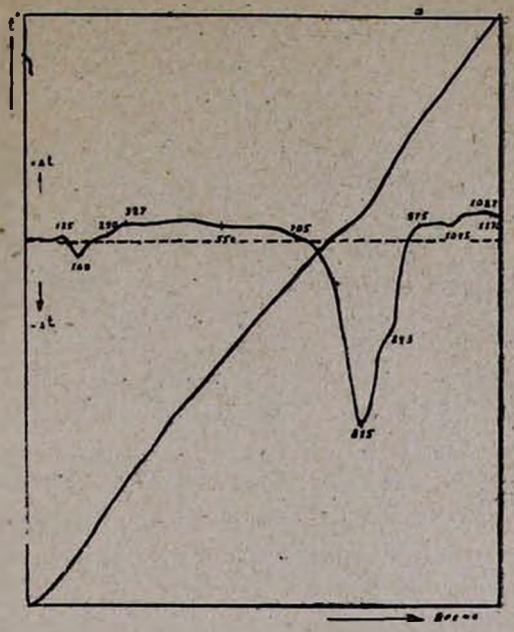

Рис. 3. Термограмма спекания шихты активированный (при 240°, 350 г/л NaOH, 10 час.) концентрат + известняк

Таким образом, в случае активированных нефелиновых пород известняк при низких температурах непосредственно взаимодействует с щелочным алюмосиликатом без предварительного превращения в известь. Это обстоятельство имеет большое научное и практическое значение. В случае неактивированного концентрата из шихты удаляется углекислый газ, после чего происходит взаимодействие CaO с нефелином; при этом

Таблица 7

Условия активации			$d_{ист.}$	$d_{каж.}$	Пористость в %	Примеч.
температура °С	концентрация щелочн. раствор. г/л	время в час.				
90	350	25	1,93	0,98	49,20	Рыхлый спек
120	350	10	2,09	0,97	53,00	»
160	350	10	2,20	1,01	54,09	»
180	350	10	2,32	1,25	54,91	»
220	350	10	2,31	1,25	55,30	»

получается относительно плотный и твердый спек. В случае же активированного концентрата выделение углекислого газа происходит непосредственно при образовании спека, который получается значительно более рыхлым и легко отдает алюминатную часть при выщелачивании.

Химический институт Академии наук Армянской ССР

Поступило 15 XI 1956

Մ. Գ. Մանվելյան և Ա. Գ. Սայադյան

ՆԵՖԵԼԻՆԱՅԻՆ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՏԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ (ՀԻՄՆԱՅԻՆ) ԱԿՏԻՎԱՑՄԱՆ ԵՎ ԱՅՆ ԿՐԱՔԱՐԻ ՀԵՏ ԲՈՎՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Հաղորդում II. Քիմիաբար ակտիվացրած նեֆելինային կոնցենտրատի և կրաքարի բովման ուսումնասիրությունը

ԱՄՓՈՓՈՒՄ

Մեր նախորդ ուսումնասիրություններով պարզված է, որ հիմնային մշակմամբ նեֆելինային կոնցենտրատը փոխում է իր բաղադրությունը և հավանորեն դառնում կրաքարի հետ բովման ակտիվ կոմպոնենտ։

Ներկա աշխատանքով կատարված է կրաքարի հետ քիմիական (հիմնային) ակտիվացման ենթարկված նեֆելինային կոնցենտրատի բովման պրոցեսի ուսումնասիրությունը։

Բովման են ենթարկվել տարբեր պայմաններում հիմնային մշակումից ստացված ակտիվացրած կոնցենտրատներ։ Օգտագործվել է Արզաքանի (ՀՍՍՌ) մանրած կրաքարը։ Համապատասխան շիխտաները պատրաստվել են CaO : SiO_2 = 2 : 1 *հաշվով (ստանդարտ շիխտա)։ Բովման տևողությունը եղել է մեկ ժամ, ջերմաստիճանը 800-ից 1100, որոշ դեպքերում 1200 և 1260։ Պրոցեսը կատարվել է «Մարս» տիպի էլեկտրական վառարանում, պլատինյա տիգլի մեջ. շիխտայի քանակը բոլոր դեպքերում եղել է 30 գ։ Բովվածքները ենթարկվել են (*Al_2O_3*-ի և հիմքերի արտածման համար) հիդրոքիմիական մշակման,* ВАМИ*-ի մշակած եղանակով։*

Al_2O_3*-ի և հիմքերի արտածման քանակները հաշված են ըստ հիդրոքիմիական մշակումից ստացված շլամների քիմիական բաղադրությունների։ Կատարված են նաև բովվածքների ֆիզիկական և թերմիկ ուսումնասիրություններ։ Քիմիական (հիմնային) ակտիվացումից հետո նեֆելինային կոնցենտրատի և կրաքարի բովման ջերմաստիճանը 1300—1350-ից ընկնում է 1000—1100-ի, իսկ* Al_2O_3*-ի և հիմքերի արտածումը 85—89 տոկոսից բարձրանում է 90—99 տոկոսի։*

Ուսումնասիրությունները պարզել են, որ ակտիվացրած կոնցենտրատի դեպքում բովման պրոցեսն սկսվում է 800°-ից, ուղղակի $CaCO_3$*-ի հետ և ոչ թե նրա թերմիկ դիսոցումից ստացված* CaO*-ի հետ, ինչպես այդ տեղի ունի չակտիվացրած նեֆելինային կոնցենտրատի բովման դեպքում։*

Ակտիվացրած նեֆելինային կոնցենտրատի և կրաքարի բովվածքը, ի տարբերություն սովորականից, ծակոտկեն է, փխրուն, և առանց նախնական մանրացման հեշտությամբ ենթարկվում է հիդրոքիմիական մշակման։ Սրանից ստացված շլամը հիմքեր համարյա չի պարունակում և կարող է բարձրորակ պորտլանդ-ցեմենտի հումք հանդիսանալ։

Ակտիվացրած կոնցենտրատ + կրաքար շիխտան, հակառակ չակտիվացրածին (բովվում է համարյա հալման ջերմաստիճանում), ունի բովման և հալման ջերմաստիճանների մեծ ինտերվալ ($t^{\text{բով.}}$*— 1100°,* $t^{\text{հալ.}}$*— 1350°), որը արդյունաբերության համար բավականին կարևոր հանգամանք է։*

ЛИТЕРАТУРА

1. *М. Г. Манвелян* и *А. Г. Саядян*, Изв. АН АрмССР, серия хим. наук, 10, 25 (1957).
2. *В. А. Мазель*, Производство глинозема, Москва—Ленинград, 1950.
3. *Н. М. Божанов*, Нефелиновый цемент, Москва, 1946.