

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ГЛИНОЗЕМА ИЗ БОКСИТОВ

Автор: студент Санкт-Петербургского горного университета Моргунов В.В.

Глинозем, бокситы, алюминий, спекание, метод Байера

Alumina, bauxite, aluminum, sintering, Bayer method

Технология производства глинозема из бокситов

В данной статье рассмотрены основные способы получения глинозема из бокситов. Приведено описание технологической схемы предприятия по получению глинозема с помощью метода Байера. Данный метод является самым экономически выгодным, однако требует сырье высокого качества. Основным критерием выбора данного метода является малая концентрация кремнезема в руде. Если условия по содержанию кремния не удовлетворены, применяется метод спекания. Данный способ является менее выгодным, однако за счет операции спекания позволяет перерабатывать загрязненные кремнеземом бокситы. В статье приведено описание каждого этапа технологической цепочки обоих методов. Оба рассмотренных способа переработки имеют недостатки. Так при использовании метода Байера присутствуют значительные потери алюминия, вызванные присутствием кремния, а метод спекания требует установки трубчатой печи и больших топливных расходов. Поэтому для их компенсации были разработаны комбинированные методы переработки бокситов. Так параллельный способ позволяет перерабатывать бокситы с различным кремневым модулем, а получение в процессе каустической щелочи делает его экономически выгодным. Последовательный способ сосредоточен на переработке бокситов содержащих большое количество кремнезема. Последовательное применение сначала метода Байера, а затем спекания позволяет устранить недостатки обоих методов. Так при последующем спекании тратится меньше топлива, что увеличивает экономическую выгоду, а потери от метода Байера нивелируются последующим спеканием. Все перечисленные процессы в значительной степени подвергаются автоматизации, что позволяет увеличить выгоду от получения глинозема. Постоянно ведутся дальнейшие исследования с целью улучшения уже существующих методов и разработке принципиально новых способов переработки бокситов.

TECHNOLOGY FOR THE PRODUCTION OF ALUMINA FROM BAUXITE

This article discusses all the main methods for producing alumina from bauxite. The description of the technological scheme of the enterprise for the production of alumina using the Bayer method is given. This method is the most cost-effective, but requires high quality raw materials. The main criterion for choosing this method is a low concentration of silica in the ore. If the conditions for the silicon content are not satisfied, the sintering method is used. This method is less advantageous, however, due to the sintering operation, it is possible to process bauxite contaminated with silica. The article describes each stage of the technological chain of both methods. Both considered processing methods have disadvantages. So when using the Bayer method, there are significant losses of aluminum caused by the presence of silicon, and the sintering method requires the installation of a tube furnace and high fuel costs. Therefore, to compensate for them, combined bauxite processing methods were developed. So the parallel method allows you to process bauxite with a different silicon module, and obtaining in the process of caustic alkali makes it economically profitable. The sequential method focuses on the processing of bauxite containing a large amount of silica. The sequential application of the Bayer method first, and then sintering, eliminates the disadvantages of both methods. So with subsequent sintering, less fuel is spent, which increases the economic benefit, and losses from the Bayer method are leveled out by subsequent sintering. All of these processes are largely automated, which allows you to increase the benefits of obtaining alumina. Further research is ongoing to improve existing methods and to develop fundamentally new methods for processing bauxite.

Алюминий является одним из самых часто используемых металлов практически во всех разновидностях промышленности. Получил широкое применение, как в качестве чистого металла, так и в качестве сплавов.

Из-за высокой химической активности алюминий часто вступает в соединения с различными элементами, в результате чего он не встречается в чистом виде. Из-за этого его получение достаточно сложный двухстадийный процесс. Сначала из руды извлекается глинозем, затем из него получают конечную продукцию – товарный алюминий или его сплав. Глинозем – это оксид алюминия Al_2O_3 , внешне представляет собой сыпучий белый порошок. Основным сырьем для производства алюминия являются бокситы, однако так же используется нефелин [9]. Бокситы – это алюминиевая руда, представляющая собой смесь гидрата оксида алюминия, оксидов железа и кремния.

Такой выбор основного сырья для производства алюминия обусловлен целым рядом факторов: составом руды, возможностью извлечь глинозем, залеганием руды, экономической выгодой и тд...

Самым широко используемым способом получения глинозема из бокситов является способ Байера. Способ Байера – это гидрохимический способ получения глинозема из бокситов. Этот метод был открыт в России Карлом Иосифовичем Байером в 1895-1898 гг[10]. Не все виды бокситов можно перерабатывать таким образом, одним из основных условий является низкое содержание кремния и серы. Основным критерием качества бокситов является кремневый модуль – отношения количества кремния к алюминию так, как молярная масса элементов близка используют простое отношение, не вводя дополнительных коэффициентов.

Перед применением непосредственно технологии руда сначала подвергается дроблению, данный этап необходим для увеличения площади поверхности, размер частиц зависит от состава бокситов и особенностей процесса.

Первым этапом является мокрый помол – руда после дробления смешивается с щелочным раствором и загружается в шаровую мельницу. Зачастую на данном этапе к смеси добавляют известь или известковое молоко. Обязательным параметром размола должно быть определенное отношение жидкой и твердой фазы. Размер частицы после помола выбирается в зависимости от состава бокситов, поэтому этап помола индивидуален для каждого предприятия, например, нередко необходим помол в две стадии с использованием шаров разного диаметра. После мокрого размола пульпа подается на выщелачивание, проходя через классификатор. Для выщелачивания в методе Байера используют автоклавы, объединенные в батареи. Автоклав – это аппарат для проведения физико-химических реакций при высокой температуре и давлении. В батарее соединены от 8 до 12 аппаратов, в зависимости от состава бокситов. В первых двух

автоклавах идет подогрев смеси, остальные являются реакционными. Цель данной операции перевод алюминия из боксита в раствор в виде алюмината натрия. В процессе участвуют два компонента – измельченный боксит и оборотный щелочной раствор [3]. Температура при которой происходит выщелачивание зависит от типа бокситов. В России основные залежи содержат диаспоровые и бемитовые бокситы, выщелачивание которых происходит примерно при 240 °С, такая температура так же объясняется тем, что при высоких температурах процесс протекает быстрее. Основная реакция выщелачивания:

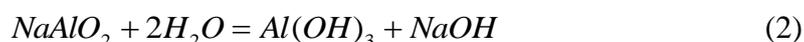


Помимо алюминия в бокситах так же присутствует множество других элементов. Кремнезем растворяется в щелочном растворе и переходит в форму силиката натрия, однако силикат натрия взаимодействует с алюминатом натрия и выпадает в осадок с образованием гидроалюмосиликата натрия. Таким образом, протекает обескремнивание, этот этап так же объясняет одно из главных требований сырья для переработки способом Байера: низкое содержание кремнезема так, как обескремнивание приводит к потерям глинозема и щелочи, которые пропорциональны количеству кремнезема в боксите. Так же в бокситах присутствуют железо, сера, титан, галлий, фосфор и ванадий. При выщелачивании безводные оксиды железа выпадают в качестве осадка, титан образует малорастворимый метатитан натрия, что так же приводит к потерям щелочи. Сера при низком содержании может быть полностью извлечена входе стандартного метода выщелачивания, однако если примеси серы достаточно велики, потребуется дополнительная очистка, поэтому её содержание в боксите при использовании способа Байера почти столь же важный критерий, как и кремневый модуль. Большая часть галлия при выщелачивании остается в растворе. Данные компоненты составляют красный шлам. После выщелачивания нередко применяется охлаждение до 20-30 градусов, которое провоцируют выпадение ванадиевого шлама, в который входят фосфат, ванадат и фторид натрия и сода. Данный вид шлама является полезным и может быть использован для извлечения ванадия. Как уже говорилось ранее, еще на этапе мокрого размола добавлялась известь или известковое молоко, которое приводит сразу к целому ряду положительных эффектов. Часть кремнезема образует гидрогранат, который в отличие от алюмосиликата натрия не содержит щелочи, так же к уменьшению потерь щелочи приводит образование титаната кальция, удаление фосфора в виде фосфата кальция еще на стадии красного шлама. Таким образом, добавление извести благотворно влияет на чистоту готового продукта и является дополнительным, не требующим изменения технологической схемы, способом очистки от примесей. Основными выходными параметрами выщелачивания являются степень извлечения

глинозема и скорость выщелачивания. На два данных параметра влияют несколько факторов, регулируя которые можно добиться необходимого результата: тонина помола, температура, концентрация щелочи, каустические модули оборотного и алюминатного растворов.

После выщелачивания красный шлам отделяется с помощью сгустителей, в которые добавляются флокулянты для ускорения процесса и отправляется на шламохранилище – специально выделенный участок, на котором складывается шлам.

Следующим этапом, на который поступает алюминатный раствор, является декомпозиция. Декомпозиция – это процесс разложения алюмината натрия на оксид алюминия Al_2O_3 и гидроксид натрия $NaOH$.



Реакция декомпозиции (2) может протекать в обе стороны, и для того, чтобы эта реакция протекала в сторону продуктов необходимо разбавить пульпу и снизить температуру раствора, так же для ускорения процесса используют затравку, в виде гидроксида алюминия. Основные параметры схожи с процессом выщелачивания – выход глинозема и скорость декомпозиции. И соответственно на эти параметры так же влияет целый ряд факторов: каустический модуль, концентрация, количество и качество затравки, наличие примесей, температура.

Процесс протекает в устройствах, называемых, декомпозиеры, которые объединены в батареи по 10-11 штук. Как уже говорилось, пульпа при декомпозиции охлаждается и для этого используется множество видов различных охладителей, например, вакуум-охладительные установки или трубчатые теплообменники, выбор того или иного устройства делается на основе удобства и рациональности использования в данной технологической цепочке.

После выпадения оксида алюминия в осадок, его необходимо отделить от маточного раствора. Первой стадией разделение является гидросепаратор, с помощью которого можно отделить крупные частицы, затем слив подается в сгуститель и барабанный фильтр, где и происходит финальная часть разделения. На этом этапе отбирается часть гидроксида для затравки на этапе декомпозиции и возвращается на предыдущий передел. Производственная же часть проходит фильтрацию и отправляется на следующий этап производственной цепочки. Маточный раствор и промывка от промывки гидроксида алюминия направляется на выпаривание, где удаляется лишняя влага и выпадает, так называемая, рыжая сода

Na_2CO_3 , которая затем поступает на каустификацию, где протекает реакция с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, в ходе которой образуется щелочь NaOH . Щелочной раствор после выпаривания подается в голову всей технологической цепочки, на мокрый размол. После каустификации от раствора отделяется белый шлам, который так же возвращается в голову цепочки для обжига, слабый щелочной раствор возвращается на выпаривание. Таким образом, цикл получается замкнутым.

Последним этапом, который проходит гидроксид алюминия, является кальцинация. На данном этапе полностью выпаривается вся влага из гидроксида для получения глинозема Al_2O_3 . Процесс, как правило, протекает в трубчатых печах. Трубчатая печь – это стальная труба длиной от 50 до 150 метров и диаметром от 2,5 до 5 метров, печь вращается и расположена под углом в 3 градуса[3]. Материал медленно движется вниз печи, обдуваемый горячим газом при температуре около 1200 °С.

Способ Байера является экономически выгодным так, как он значительно дешевле и проще в оборудовании и эксплуатации, однако как уже говорилось, для использования данного метода необходимо соблюдение высоких требований к составу бокситов, поэтому применяются и другие более затратные методы.

Вторым часто используемым способом получения глинозема из бокситов является метод спекания. Главным преимуществом данного метода является возможность использовать бокситы с высоким содержанием кремнезема, кремниевый модуль которых может достигать 5. Основным изменением является внесение в технологическую цепочку процесса спекания шихты.

Первым этапом производства является приготовление шихты. Необходимо измельчить ее компоненты до нужных размеров и смешать в определенной пропорции. Для данного метода шихта приготавливается из трех компонентов: боксит, известь и сода, дробление пульпы происходит в оборотном растворе. Для размола применяют многокамерные мельницы, работающие в открытом цикле. После размола пульпа попадает в коррекционный бассейн, откуда берется проба для анализа, на основе которой пульпу в нужном соотношении перекачивают в сборные бассейны.

Когда все приготовления выполнены и получена «паспортная» шихта, она поступает на передел спекания. Основной задачей данного процесса является связать глинозем в растворимый алюминат натрия, а кремнезем в нерастворимый двухкальциевый силикат, чтобы при последующем переходе в раствор кремнезем выпал в осадок.

Процесс спекания происходит в трубчатой печи, аналогичной по принципу работы печи, применяемой для кальцинации. Как уже говорилось ранее, печь представляет собой длинную трубу, по которой перемещается материал, обдуваемый горячим газом. Такие печи поддерживают различные виды топлива, однако главным условием является низкое содержание серы. В трубчатых печах газ уносит большое количество пульпы, поэтому он проходит через циклон и электрофильтр, уловленная пыль отправляется в рабочую зону печи для предотвращения потерь и поддержания оптимальной температуры. В зависимости от состава используемого сырья выбирается определенный диапазон температур, при поддержании которого реакции проходят оптимально, и получается спек необходимых свойств. Однако этот диапазон зачастую не превышает нескольких десятков градусов и его поддержание достаточно сложная задача, которая значительно облегчается с установкой автоматических систем, но даже при этом невозможно установить датчик непосредственно внутри данной зоны так, как ее температура слишком велика, поэтому приходится использовать косвенные показатели. Перемещение вещества внутри печи обусловлено наклоном печи. Печь можно разделить на несколько участков: зона сушки – испарение внешней жидкости, зона подогрева – испарение внутренней жидкости, зона спекания – зона протекания твердофазных реакций, зона охлаждения – понижение температуры спека до 800-1000 градусов. По выходу из печи спек попадает в барабанные холодильники, в которых комбинируется воздушное и водяное охлаждение. Спек остывает до 80-130. После охлаждения он попадает на передел выщелачивания.

Основной целью выщелачивания является переход алюминия в раствор, а примесей в твердую фазу, чтобы была возможна дальнейшая фильтрация. Спек выщелачивается водой с добавлением щелочного раствора. Аллюминат натрия хорошо растворим, поэтому переходит в раствор, двухкальцевый силикат 2CaOSiO_2 не растворим и переходит осадок. Однако часть силиката все же разлагается и взаимодействует с раствором, образуя соединения с алюминием, что приводит к появлению потерь. Выщелачивание может протекать разными способами: проточные, агитационные и комбинированные, в зависимости от тонины помола и минералогического состава, однако такие потери значительно ниже, чем при выщелачивании в способе Байера, поэтому для данного способа можно использовать бокситы с более высоким содержанием кремнезема.

Еще одно отличие технологической цепочки, использующей данный принцип, – это использование двухстадийного обескремнивания и карбонизации. Карбонизация – это способ вывести алюминия из раствора, в виде гидроксида алюминия с добавлением CO_2 . Удобство использования данной технологии заключается в том, что трубчатая печь

работает по принципу противотока, то есть обдувает движущийся материал горячим газом, выделенным при сгорании топлива. Этот газ, пройдя через печь, проходит фильтрацию от частичек пульпы и подаётся на участок карбонизации, таким образом, газ можно использовать вторично. После получения гидроксида алюминия дальнейший процесс идентичен вышеописанному.

Способ спекания экономически выгоден для переработки бокситов с высоким содержанием кремнезема, однако более широкое распространение получил комбинированный метод, который сочетает в себе оба способа. Комбинированный способ можно также разделить на два метода: параллельный и последовательный.

Эти методы позволяют перерабатывать, как бокситы с низким содержанием кремния, так и с высоким. Так параллельный способ подразумевает наличие в технологической схеме двух ветвей: способ Байера и способ спекания соответственно. В последнюю поступает боксит с высоким содержанием кремния, затем идут стандартные процедуры метода спекания до этапа обескремнивания включительно. В ветви Байера же перерабатываются бокситы с низким содержанием кремнезема, все идет по стандартному методу до этапа декомпозиции, куда и поступает алюминатный раствор с ветви спекания. Таким образом, из технологической схемы исключается карбонизация, присущая методу спекания. Однако основным плюсом является экономия за счет, использования каустической щелочи, которая образуется при спекании и затем вводится в ветвь Байера вместе с алюминатным раствором. Выделяющаяся при упаривании оборотного раствора сода направляется в ветвь спекания. Таким образом, каустификация так же более не участвует в технологической схеме. Так же данный метод позволяет улучшить условия декомпозиции за счет смешения растворов разных концентраций в нужных соотношениях. Мощность ветви спекания высчитывается таким образом, чтобы полностью восполнять потери щелочи. В ветви спекания может использоваться боксит с низким содержанием кремния, в таком случае из состава шихты для спекания исключается известняк, то есть используется двухкомпонентная шихта.

Вторым способом использовать комбинированный метод является последовательный. Если основным сырьем в параллельном были бокситы с низким содержанием кремния и только в качестве дополнительного сырья для повышения экономической выгоды использовались другие, то данный способ полностью сосредоточен на переработке бокситов с высоким содержанием кремнезема. Вся технологическая цепочка начинается с метода Байера. Как уже говорилось ранее, основным недостатком метода Байера является большое осаждение алюминия в красный шлам из-за кремния,

поэтому алюминий разделится на две части – одна будет находится в растворе и продолжит путь по данной ветви, а вторая часть перейдет в красный шлам и поступит в таком виде на ветвь спекания. Красный шлам спекают с известняком, затем спек выщелачивают и обескремнивают, после этого он возвращается к алюминатному раствору полученному методом Байера. Смесь растворов поступает на декомпозицию, маточный раствор возвратится на ветвь Байера. Использование данного метода позволяет скомпенсировать самые главные недостатки обоих способов, так способ Байера экономически невыгоден при высоком содержании кремнезема из-за больших потерь, а для производства спека необходимы значительные топливные ресурсы. Оборудовав последовательный комбинированный метод производства можно значительно сократить потери, используя спекание, и при этом сократить расходы на питание печи, применив метода Байера.

Перечисленные способы являются не единственными, однако, самыми распространенными в России и мире. Принципиальная методика переработки бокситов, которая и сейчас является основной технологии, разработана еще в прошлом веке. Однако активное развитие технологий требует все более высоких результатов от предприятий минерально-сырьевого комплекса, поэтому постоянно ведется работа по повышению качества готовой продукции [4]. Одним из основных способов повышения качества продукции является комплексная автоматизация всего предприятия, отслеживая все важные показания процесса в режиме реального времени на каждом участке с помощью SCADA системы. Так, к примеру, эффективное внедрение автоматизации на этапе дробления, который присущ всем вышеописанным схемам, даст целый ряд положительных эффектов: во-первых, мельница будет работать с максимальной производительностью, во-вторых, снизить энергозатраты, в-третьих, возрастет точность стабилизации плотностных режимов[8]. Но кроме SCADA систем проводится модернизация и приборов низших уровней автоматизации. Правильное технологическое решение при выборе датчика в значительной мере может сократить расходы на обслуживание агрегатов и повысить качество продукции [1]. Предприятия минерально-сырьевого комплекса используют дорогостоящее оборудование, которое из-за специфики процессов часто работает в тяжелых технологических условиях, поэтому идет постоянный поиск технических решений для продления срока эксплуатации без потери характеристик. К примеру, активное развитие получает смазочная промышленность, разрабатывая новые видов присадок и методов контроля триботехнических свойств систем, которые способны обеспечить требуемые эксплуатационные характеристики современного оборудования[2][5][6][7].

В современной промышленности предпочтение отдается безотходным производствам, каким практически полностью и является производство глинозема. Единственный продукт, который пока активно не применяется – это красный шлам. Сейчас он сгружается в шламохранилищах, что является неэффективным использованием поверхности и других ресурсов. На данный момент обсуждаются и тестируются различные способы переработки данного продукта. Но так же следует сказать, что его складирование, не несет серьезного экологического вреда и со временем участок шламохранилища снова восстановит первоначальный вид.

Алюминий применяются практически во всех сферах нашей жизнедеятельности, поэтому постоянно ведутся разработки усовершенствования старых и разработки принципиально новых способов получения глинозема. Так же на каждом предприятии в отдельности разрабатываются планы по улучшению аппаратной схемы, автоматизации процессов, модернизации оборудования с целью увеличения экономической выгоды. Все это способствует дальнейшему стремительному развитию данной отрасли.

Литература

1. Брюханов М.А., Цветков Н.В., Фисунов В.С., Виноградова А.А. Исследование принципов работы различных видов уровнемеров. // Машиностроение: инновационные аспекты развития материалы I международной научно-практической конференции. 2018. – №1. - С. 96-99.
2. Виноградова А.А., Пинжаков Р.А. Нелинейность свойств трибосистем, содержащих поверхностно-модифицированные металлы-наполнители на основе никеля // Современные техника и технологии Сборник докладов XX Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. (Томск, 14 – 18 апреля 2014). – Томск, 2014. – С. 321-322.
3. Металлургия алюминия /И.А. Троицкий В.А.Железнов. — Москва: Metallurgy, 1984. — 400с.
4. Плескунов И.В., Сырков А.Г., Виноградова А.А. Применение достижений нанотрибологии и наноструктурной пассивации поверхности для контроля свойств смазки и защиты металлического оборудования горнохимических предприятий // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал) – 2016. -№ 2. – С. 86-98.
5. Сырков А.Г., Виноградова А.А., Бойков А.В. Методы контроля триботехнических характеристик и нелинейности свойств смазок: инновации // Компетентность – 2016. -№ 7 – С. 12-17.

6. Сырков А.Г., Виноградова А.А., Бойков А.В. Программный комплекс для контроля антифрикционных характеристик трибосистем // Компетентность – 2016. -№ 9-10 - С. 26-28.
7. Сырков А.Г., Симаков А.С., Виноградова А.А. Соотношение линейной и нелинейной компоненты в зависимости интегрального показателя трения трибосистемы от реакционной способности металла-наполнителя // Конденсированные среды и межфазные границы – 2014. Т.15. -№2. – С. 321-322.
8. Федорова Э.Р., Васильева Н.В., Виноградова А.А. Модернизация системы управления процессом измельчения руд горно-обогатительного комбината // Компетентность – 2018. -№4. – С. 38-41
9. Как производится алюминий [Электронный ресурс] // Сайт об алюминии: сайт. – URL: https://aluminiumleader.ru/production/how_aluminium_is_produced/ (дата обращения 08.10.2019)
10. Кырчиков А.В., Логинова И.В. Технология получения глинозема. Способ Байера [Электронный ресурс] // Уральский федеральный университет: сайт. – URL: <https://media.ls.urfu.ru/201/584/1262> (дата обращения 08.10.2019)