УДК 669.712.2

## Экологическая оценка технологий производства глинозема из низкокачественного сырья на казахстанских предприятиях

#### А.А. Мекешова

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

**Аннотация.** Экологическая оценка технологий производства позволяет оценивать основные технологические переделы получения глинозема: 1) метода Байера; 2) способа спекания, что позволяет выбрать оптимальное решение для выбора наиболее экологически безопасного производства, а также оценить экологичность технических и технологических решений и параметров основных технологических переделов.

Ключевые слова: экология, безопасность, глинозем.

При экологическом обосновании выбора способа производства и технологии акцент делается на оценке экологичности проекта на основе действующих технологических нормативов использования сырья и ресурсов, отходности, санитарно-гигиенических и других нормативов для природной среды. Проводится разработка мер обеспечения экологической безопасности проектируемой технологии и способа производства, а также дается оценка экологической опасности продукции и отходов (рис. 1).

При сравнении технологических решений по разработке экологически безопасных технологий необходимо оценить технологическую уникальность промышленного объекта.

При анализе выходов технологии в природную среду особое внимание следует обратить на качественный и количественный состав сбросов в атмосферу, сброс в воду, захоронение промышленных отходов в почве, физические, химические, термические воздействия. Расчет индекса экологической опасности производства и коэффициентов токсичности выбросов, сбросов, отходов позволит сравнить показатели альтернативных проектов и выбрать из них экологически безопасный.

Экологическая опасность технологий оценивается с трех позиций: землеемкости, т.е. размера территории, занятой собственно техни-

кой и зоной ее отрицательного воздействия на ландшафт; ресурсоемкости, т.е. размером изымаемого вещества и энергии; отходности, определяемой материальным потоком техногенных веществ в природу, который оценивается количеством приходящего вещества в единицах объема или веса на единицу площади. Все эти показатели удельные, т.е. рассчитываются на единицу мощности либо на единицу продукции. Степень экологической опасности при контроле за размерами извлеченных из природной среды веществ для технологических линий оценивается превышением абсолютных показателей ресурсопотребления над нормативами [1].

Последовательность оценки экологической опасности выбранного и альтернативных способов производства и технологии для человека и ландшафта на основе действующих нормативов следующая:

- оценка технологической уникальности объекта по технологическим аналогам в стране;
  - оценка экологичности способа производства;
- оценка экологичности технических и технологических решений параметров основных технологических переделов.

В данной работе была поставлена следующая задача: оценить степень экологической безопасности технологий, применяемых на казахстанских предприятиях, и дать их сравнительную оценку.

На рисунке 1 приведена структура экологической оценки технологий производства, опираясь на которую, нами проведен анализ технологии переработки низкокачественного сырья на действующих казахстанских предприятиях.

Технология получения металлического алюминия из руд достаточно сложна и состоит из четырех производств, связанных между собой технологической цепочкой и производимыми продуктами. Она включает:

- производство глинозема (оксида алюминия);
  - производство фтористых солей и криолита;
- производство угольных изделий (электродов и блоков футеровки);
- производство электролитического алюминия.

Основными производствами, составляющими технологическую цепочку Руда→Глинозем →Алюминий, являются производства глинозема и алюминия. Территориально они обычно разделены. Вследствие высокой энергоемкости процесса электролитического восстановления алюминия алюминиевые заводы располагаются в районах с дешевой электроэнергией ГЭС.

Производства глинозема, наоборот, базируются в местах добычи алюминиевых руд с тем, чтобы сократить расходы на перевозку сырья.

В работе рассмотрено производство глинозема.

Исходный материал для электролитического производства алюминия — это чистый оксид алюминия — глинозем. Для выделения глинозема из алюминиевых руд его переводят в растворимую соль (алюминат натрия), которую отделяют от остальных компонентов руды, осаждают из ее раствора гидроксид алюминия и кальцинацией последнего получают глинозем.

Метод выделения глинозема из руды зависит от ее состава. Эти методы подразделяются на химико-термические (пирометаллургические), кислотные и щелочные (гидрометаллургические). К пирометаллургическим методам относится метод спекания; к гидрометаллургическим методам — щелочной метод Байера.

Метод Байера (мокрый метод, метод выщелачивания) является наиболее распространенным методом производства глинозема. В основе метода лежит обратимый процесс взаимодействия гидратированного оксида алюминия с водным раствором гидроксида натрия с образова-

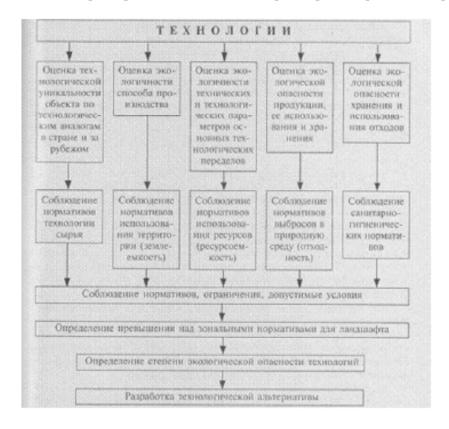


Рис. 1. Структура экологической оценки технологий производства

Вестник КазНУ. Серия экологическая. №2 (34). 2012

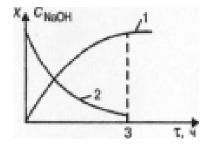
нием алюмината натрия. Метод применяется для выделения глинозема из бокситов с малым (менее 5%) содержанием оксида кремния. При большем содержании последнего метод становится экономически невыгодным вследствие высокого расхода дорогой щелочи на взаимодействие с оксидом кремния [2].

Процесс выделения глинозема по методу Байера состоит из следующих операций.

- 1. Дробление боксита и мокрый размол его в среде оборотного щелочного раствора с образованием пульпы.
- 2. Выщелачивание оксида алюминия оборотным раствором гидроксида натрия по реакциям.

Одновременно протекает реакция образования силиката натрия, на что расходуется часть реакционной щелочи:

$$SiO_2 + 2NaOH \leftrightarrow Na_2SiO_3 + H_2O$$



**Рис. 2.** Изменение степени извлечения 1 и концентрации 2 щелочи во времени: 1 — степень извлечения  ${\rm AI_2O_3},$  2 — концентрация NaOH

Выщелачивание представляет гетерогенный процесс насыщения водного щелочного раствора оксидом алюминия, скорость которого зависит от дисперсности твердой фазы (боксита), концентрации раствора гидроксида натрия и температуры. Режим процесса выщелачивания определяется степенью гидратации оксида алюминия в боксите: диаспор выщелачивают при 240°С и давлении ЗМПа; гидроаргелит — при 100°С и давлении 0,1 МПа. Степень извлечения оксида алюминия (X) достигается 0,92% за три часа и в дальнейшем практически не изменяется; концентрация гидроксида натрия в щелочном растворе при этом падает (рис. 2).

3. Разбавление-самоочищение при добавлении к пульпе воды с образованием нерастворимого гидратированного алюмината натрия:

 $2\text{NaAl}(\text{OH})_4 + 2\text{Na}_2\text{SiO}_3 = \text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{NaOH}$ 

В результате этой реакции часть алюминиевого компонента теряется, при этом тем больше, чем выше содержание оксида кремния в боксите. Осадок алюмосиликата, окрашенный оксидом железа (III) в красно-бурый цвет, получил название красного шлама.

- 4. Фильтрование раствора алюмината натрия, отделение и промывка красного шлама.
- 5. Декомпозиция раствора алюмината натрия («выкручивание») при понижении температуры и интенсивном перемешивании пульпы:

$$NaAl(OH)_4 \leftrightarrow Al(OH)_3 + NaOH$$

Декомпозиция — это самопроизвольно протекающий процесс гидролиза алюмината натрия. Он ускоряется введением кристаллического гидроксида алюминия («затравки»), что одновременно способствует образованию крупных кристаллов гидроксида алюминия за счет создания в системе центров кристаллизации.

- 6. Сгущение пульпы с последующим отделением гидроксида алюминия на вакуум-фильтре и классификация полученного продукта с выделением основной фракции.
- 7. Упаривание маточного раствора до образования оборотного щелока и его подкрепление гидроксидом натрия.
- 8. Каустификация образовавшегося карбоната натрия гидроксидом кальция и возвращение образовавшегося белого шлама в технологический процесс:

$$Na_{2}CO_{3} + Ca(OH)_{2} = 2NaOH + CaCO_{3}$$

9. Кальцинация (обезвоживание) гидроксида алюминия при 1200°C:

$$2A1(OH)_2 = A1_2O_3 + 3H_2O$$

Полученный по методу Байера глинозем представляет смесь а-модификации (корунд) и у-модификации оксида алюминия. Технический продукт представляет белое кристаллическое вещество и выпускается нескольких марок, различающихся чистотой. Наиболее вредными примесями в глиноземе являются оксид кремния, оксид железа (III) и оксид титана (IV). Кроме этого, в глиноземе регламентируется содержание оксидов калия и натрия и оксида фосфора (V).

К техническому глинозему предъявляется ряд требований по физическим свойствам: влажности, плотности, насыпной массе, гранулометрическому составу и др. От этих свойств зависит поведение продукта при транспортиров-

ке, загрузке в электролизеры и само проведение процесса электролиза.

На рисунке 3 представлена принципиальная схема производства глинозема по методу Байера. На принципиальной схеме номерами указаны *химические* операции, соответствующие реакциям, указанным выше.

### Производство глинозема методом спекания

В основе метода спекания лежит процесс образования алюминатов натрия (и калия в случае нефелинов) в результате взаимодействия при высокой температуре оксида алюминия руды с карбонатами металлов, с последующим выщелачиванием алюминатов водой и разложением их оксидом углерода (IV). Природа карбоната зависит от содержания в руде натриевого компонента: для спекания бокситов используют смесь карбонатов натрия и кальция, а для спекания нефелинов, содержащих в своем составе оксиды натрия и калия, только оксид кальция.

Карбонат кальция при спекании бокситов связывает присутствующий в них оксид кремния и позволяет существенно снизить расход дорогого карбоната натрия.

Процесс производства глинозема методом спекания универсален и пригоден для переработки всех видов алюминиевого сырья. На практике его применяют для нефелинов и бокситов с высоким (более 5%) содержанием оксида кремния. Процесс спекания состоит из следующих операций.

- 1. Измельчение алюминиевой руды и известняка, мокрый размол шихты в содовом растворе и корректировка состава пульпы.
- 2. Спекание пульпы при 1300°С по реакциям: в случае боксита

2HAlO $_2$  + Na $_2$ CO $_3$  - 2NaAlO $_2$  + CO $_2$  = H $_2$ 0 или 2Al(OH) $_3$  + Na $_2$ CO $_3$  - 2NaAlO $_2$  + CO $_2$  + 3H $_2$ O и образования дикальцийсиликата

 $\mathrm{SiO}_2 + 2\mathrm{CaCO}_3 = 2\mathrm{CaO}\cdot\mathrm{SiO}_2 + 2\mathrm{CO}_2$ , в случае нефелина

 $(Na,K)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 4CaCO_3 = 2 (Na,K)$  $A1O_2 + 4CO_2 + 2(2CaO-SiO_2)$ 

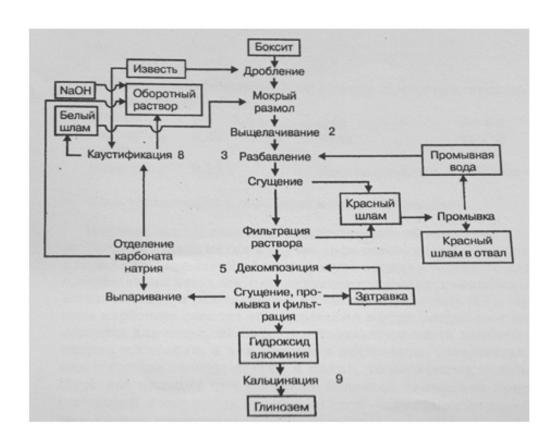


Рис. 3. Принципиальная схема производства по методу Байера

Процесс спекания протекает в твердой фазе и заключается в проникновении частиц одного реагента в кристаллическую решетку другого. Поэтому скорость спекания определяется скоростью межкристаллической диффузии, которая возрастает при повышении температуры. Расплавление легкоплавких компонентов шихты и образование жидкой фазы ускоряет процесс спекания. В отходящих газах спекания содержится до 10-12% оксида углерода (IV).

- 3. Дробление образовавшегося спека и выщелачивание из него водой алюминатов натрия и калия.
- 4. Обескремнивание раствора удаление из раствора алюминатов непрореагировавшего оксида алюминия и примеси оксида кремния в виде белого шлама, возвращаемого в процесс.
- 5. Карбонизация раствора алюминатов действием оксида углерода (IV) и осаждение гидроксида алюминия по реакции (в случае боксита):

 $2\text{NaA1O}_2 + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{A1(OH)}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$  При карбонизации раствора, полученного обработкой нефелина, в качестве побочного продукта образуется смесь карбонатов натрия и калия, получившая название «содопродукт»:

$$2(Na,K)A1O_2 + CO_2 + 3H_2O - 2A1(OH)_3 + (Na,K)_2CO_3$$

Обычно содопродукт состоит на 85% из карбоната натрия и на 15% из карбоната калия. Содержащий карбонаты маточный раствор упаривается и возвращается на операцию мокрого измельчения, или из него извлекается твердый содопродукт.

- 6. Отделение гидроксида алюминия от маточного раствора и его промывка водой.
- 7. Кальцинация гидроксида алюминия при 1200°C:

$$2A1(OH)_3 = A1_2O_3 + 3H_2O$$

К глинозему, полученному методом спекания, предъявляются те же требования в отношении чистоты и физико-химических характеристик, что и к глинозему, полученному методом Байера.

Шлам, полученный при очистке раствора алюминатов, после добавления известняка перерабатывается на портландцемент.

В расчете на 1 т оксида алюминия в руде образуется около 1 тонны содопродукта и 7-8 тонн цемента.

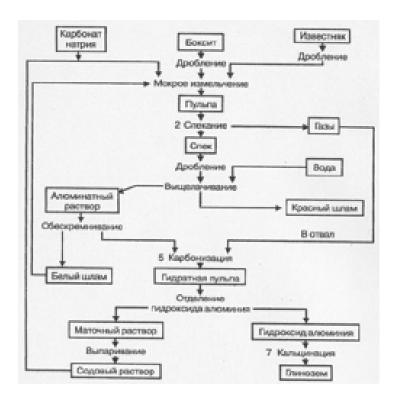


Рис. 4. Принципиальная схема производства глинозема методом спекания

На рисунке 4 представлена принципиальная технологическая схема производства глинозема из боксита методом спекания. На принципиальной схеме указаны номера химических операций, соответствующие указанным выше.

Экологическая оценка технологии производства — это анализ и оценка экологических последствий и экологического риска технологий в случае нормальной или аварийной эксплуатации объекта с целью доказать экологическую безопасность технологии или установить степень ее опасности.

Экологическая оценка технологий производится при экологическом обосновании выбранного способа производства и технологии с учетом всех экологических последствий данной технологии,

принципиальные схемы которых представлены на рис. 3, 4.

#### Литература

- 1 Дьяконов К.П., Дончева Л.В. Экологическое пректирование и экспертиза: учебник для вузов. М.: Аспект Пресс, 2005. 227 с.
- 2 Пайнер А.И. Производство глинозема. М.: Металлургия, 1978. 344 с.
- 3 Абжапаров А. Комплексное использование низкокачественного глиноземсодержащего сырья Казахстана. / под ред. акад. Л.П. Ни. Алматы: Гылым, 1998. 178 с

#### Мекешова А.А.

## Қазақстандық кәсіпорындарда төменгі сапалы шикізаттан глиноземаны өндіру технологиясына экологиялық бағалау

Өндіріс технологиясын экология тұрғыдан бағалау топырақтағы алюминий тотығын алудағы негізгі технологиялық бөлістерді бағалауға мүмкіндік береді. 1) Байер әдісі; 2) күйдіру тәсілі. Бұл экологиялық қауіпсіз өндірісті таңдау жолында ең қолайлы шешім қабылдауға, сондай-ақ негізгі технологиялық бөлісулердің өлшемдері болып табылатын техника мен технологиялардың экологиялық қауіпсіздігін бағалауға жол ашады.

# Mekeshova A.A. Environmental assessment of technology of producing alumina from low-quality raw materials of enterprises of Kazakhstan

The ecological assessment of production technologies allows to estimate the main technological repartitions of receiving alumina: 1) Bayer's method, 2) a way of agglomeration that allows to choose the optimum decision for a choice most ecologically safe production, also to estimate environmental friendliness of technical and technological solutions and parameters of the main technological repartitions.