

НОВАЯ ЭНЕРГО- И РЕСУРСОБЕРЕГАЮЩАЯ ЗАМКНУТАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ГЛИНОЗЕМА ИЗ НИЗКОКАЧЕСТВЕННОГО АЛЮМИНИЙ-СОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

Актуальность проблемы.

Производство алюминия является одной из наиболее интенсивно развивающихся отраслей мировой экономики, что связано с постоянно возрастающей потребностью в этом металле. В то же время, недостаточная обеспеченность недорогим *металлургическим глиноземом* – одна из существенных препятствий развития алюминиевой отрасли в России и мире.



Основным сырьем для производства глинозема служат *бокситы*, перерабатываемые, преимущественно, по методу Байера. Большинство месторождений качественных бокситов сосредоточены в нескольких регионах Земли с влажным теплым климатом (Гвинея, Ямайка, Австралия, Индонезия и др.) и находятся в руках ограниченного круга крупных алюминиевых компаний. Такая ситуация неблагоприятно сказывается на доступе к сырью остальных участников рынка и является

препятствием на пути устойчивого развития алюминиевой промышленности во многих странах мира.

Россия является одним из лидеров в мировом производстве алюминия, занимая вторую позицию после Китая. При этом Россия обладает крайне незначительными запасами промышленных бокситов — менее 1 % мировых запасов. В результате, мощности по производству алюминия обеспечиваются отечественным глиноземом только на треть.

Коренным решением проблемы устойчивого обеспечения сырьем как российских, так и зарубежных производителей алюминия может быть масштабное использование альтернативных низкосортных источников получения металлургического глинозема – высококремнистых (плохих) бокситов и разнообразных алюмосиликатов (нефелин, аунит, каолин, сыннырит и др.).

В то же время существующие традиционные промышленные технологии не пригодны для решения этой задачи, т.к. объективно не выдерживают экономической конкуренции с производством глинозема по классическому *методу Байера*. Сама Байеровская технология не предназначена для переработки сырья с низкими качественными показателями (т.е. с избыточным содержанием кремния и щелочных металлов), т.к. в этом случае идет значительный перерасход щелочи и высоки потери алюминия.

В качестве возможной альтернативы рассматриваются различные кислотные методы переработки дешевых алюминий-содержащих минералов, интерес к которым в последние десятилетия сильно возрос. Однако во всех этих технологиях предусмотрены достаточно энергоемкие процессы высокотемпературного разложения промежуточных соединений (*термогидролиз* образующихся солей) с целью обеспечения возврата кислоты в рабочий цикл, а также использование значительных объемов дорогостоящих реагентов. Кроме того, при кислотном выщелачивании минерального сырья большая часть содержащегося в нем железа переходит в продуктивный раствор, безнадежно загрязняя целевой продукт. Все это удорожает конечный продукт и снижает конкурентоспособность алюминиевых компаний.

Таким образом, существует явная необходимость в технологии, которая:

- ✓ была бы применима к широкому кругу алюминий-содержащего сырья, включая как алюмосиликаты, так и высококремнистые бокситы (главным образом);
- ✓ обеспечивала бы рецикл основного выщелачивающего реагента,
- ✓ не использовала бы энергозатратные высокотемпературные переделывания,
- ✓ решала бы проблему глубокой очистки рабочего раствора от железа.

Обзор существующих и разрабатываемых технологических решений.

Способ Байера.

Исторически первый и наиболее распространенный в мире способ получения глинозема из бокситов, разработан австрийским химиком Карлом Байером и запатентован в 1887 г. Суть процесса: сначала руду нагревают в автоклаве с едким натром и содой, затем охлаждают и отделяют полужидкий осадок — «красный шлам», являющийся опасным отходом. Из полученного раствора осаждают гидроокись алюминия и прокалывают ее, чтобы получить чистый глинозем. Процесс в целом энергозатратный и экологически грязный; главное достоинство — замкнутость по основному реагенту - щелочи. Недостаток - неприменим к низкокачественным (т.е. с кремниевым модулем <7) бокситам и другим алюминий-содержащим минералам (алюмосиликатам).

Спекательный способ.

Разработан в Советском Союзе в 30-е годы XX века для получения глинозема из нефелинового концентрата. В сочетании со способом Байера применяют также для получения глинозема из низкокачественных бокситов и других алюминий-содержащих минералов.

Суть метода: измельченное сырье смешивается с известняком и содой и спекается при 1150-1200 °С во вращающихся печах. Спек выщелачивают водой, образующийся алюминатно-содовый раствор очищают и карбонизируют с выделением гидроксида алюминия. Процесс является сильно энергозатратным и сопровождается образованием большого количества дешевой попутной продукции и отходов.

Байер-спекание.

Представляет из себя комбинацию способа Байера и спекательного способа: качественная часть бокситов (не менее 70%) идет на переработку в ветвь Байера, а низкосортная часть (не более 30%) — в спекательную ветвь.

Кислотные методы.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра РАН (ИХТРЭМС им. Тананаева КНЦ РАН) длительное время разрабатывает кислотные методы переработки нефелина. Однако, предлагаемые ИХТРЭМС **сернокислотная** и **азотнокислотная** технологии имеют ряд существенных недостатков, препятствующих её промышленному применению, а именно: не решены важные технологические проблемы - рецикла кислоты, выделения железа из продуктивного раствора, конверсии образующейся натриевой соли в калиевую и др.; процесс в целом достаточно сложный и затратный по материалам и реагентам.

Инженерно-технологический центр РУСАЛ (ООО РУСАЛ ИТЦ) и компания **Orbite Aluminae Inc.** (Канада) развивают **соляно-кислотный** метод. Кратко метод включает: предварительный обжиг сырья, его выщелачивание соляной кислотой, отделение кремнеземистого шлама фильтрацией, обезжелезивание с получением "жёлтой соли" (гидрат хлорида алюминия), охлаждение и промывку соляной кислотой с получением "белой соли" (чистых кристаллов хлорида алюминия), которую прокалывают при температуре выше 1000 °С с получением глинозема и регенерацией хлористого водорода в смеси с парами воды, возвращаемого после абсорбции в голову процесса в виде 30% соляной кислоты. Канадская разновидность метода включает еще дополнительные операции по очистке маточного раствора с помощью экстракции.

Основные недостатки подхода состоят в повышенных требованиях к коррозионной стойкости оборудования и высоких энергозатратах на регенерацию кислот.

Гидросульфатный метод (метод Бюхнера), состоит в применении в качестве выщелачивающего агента гидросульфата аммония; был предложен в 20-х годах прошлого столетия в Германии и апробирован в опытно-промышленном масштабе в Германии и США до и после второй мировой войны. Недостаток метода Бюхнера состоял не только в том, что он экономически не выдерживал конкуренции с методом Байера во времена, когда высококачественные бокситы были еще доступны. У этого метода есть объективные технические ограничения:

- метод позволяет перерабатывать только легко вскрываемое алюмосиликатное сырье, но не позволяет достигать приемлемых для промышленности степеней разложения (выше 75%) для бокситов, являющихся наиболее богатым алюминиевым сырьем в соизмеримых с методом Байера условиях (по температуре и времени контакта);
- метод Бюхнера не позволяет добиться на стадии разложения глубокой очистки от диоксида кремния и его гидратных производных;
- в методе Бюхнера предполагается неселективное растворение алюминия, что ведет к получению растворов с тем же соотношением алюминия и железа как и в исходном сырье; это делает процесс глубокой очистки от железа весьма трудоемким;
- метод Бюхнера не замыкается полностью по реагентам и требует ввода гидросульфата аммония в каждом рабочем цикле.

Метод «NewChem-Al»

В компании «НьюКем Текнолоджи» создан и запатентован способ (условное название «**NewChem-Al**»), в котором преодолены основные недостатки как существующих, так и находящихся в стадии разработки известных технологий переработки алюминий-содержащего сырья, по сути - как итог основных научно-технических достижений в мире в данной области и альтернатива классического метода Байера.

Суть метода «NewChem-Al» состоит в следующем.

Переработка осуществляется в виде **кругового процесса**, включающего: вскрытие сырья с получением пульпы из алюмоаммонийных квасцов и твердых остатков разложения, фильтрацию этой пульпы с отделением неразложившихся твердых остатков от маточного раствора квасцов; очистку раствора квасцов от примесей железа; осаждение из него с помощью аммиака гидроксида алюминия, его отделение и прокалку на глинозем. Из маточного раствора выделяется твердый сульфат аммония, подвергаемый затем термическому разложению. В результате получают гидросульфат аммония и аммиак, используемые на стадии вскрытия при приготовлении раствора-реагента и на стадии осаждения гидроксида алюминия, соответственно.

Указанная схема имеет ряд существенных инновационных особенностей, отличающих данный подход от аналогов и обеспечивающих его высокую эффективность:

- выщелачивание проводят не чистой серной кислотой, а специальным раствором-реагентом, состоящим из определенной смеси серной кислоты и сульфатных солей;
- разделение пульпы проводят в горячем состоянии;
- неразложившиеся твердые остатки промывают водой. При этом отдельно собирают маточный раствор квасцов и промывные воды, последние очищают от железа, после чего эти воды и маточный раствор квасцов вновь объединяют, а полученный продуктивный раствор вторично очищают от железа.

Кроме того, с помощью ранее разработанного авторами проекта нового массообменного сорбционного метода («НьюКем-метод», патент РФ № 2434679) осуществляют **безреагентное** выделение серной кислоты из кислого маточного раствора после

отделения от него кристаллов квасцов с возвратом этой кислоты в голову процесса для приготовления раствора-реагента на стадии вскрытия.

В результате, с помощью описанного метода удается получать глинозем высокого качества почти без затрат дорогостоящих реагентов из практически любого алюминий-содержащего сырья, включая низкосортные бокситы, с уровнем энергозатрат, сравнимым с методом Байера и значительно более низким, чем в спекательном.

Предлагаемое нами решение принципиально отличается от указанных выше аналогов, в частности, кислотных методов.

От сернокислотного и азотно-кислотного методов – возможностью создания полностью замкнутого процесса без необходимости перевозки или производства на месте больших количеств реагентов. От соляно-кислотного метода - существенно меньшими энергетическими затратами (связанными там с необходимостью термического разложения хлоридов алюминия и железа и возврата хлористого водорода в технологический цикл). Кроме того, наше решение практически не требует специального дорогостоящего оборудования, существенная часть аппаратного оформления соответствует стандартному промышленному оборудованию «мокрого» процесса Байера, используемого для переработки высококачественных бокситов.

Ключ к решению многих технологических проблем авторы «NewChem-Al» нашли в объединении кислотного и солевого методов, а именно, в добавлении к гидросульфату аммония небольшого, рассчитываемого специальным образом, количества серной кислоты. Почему это работает?

- 1) Свободная кислота играет роль катализатора и позволяет при умеренных температурах до 150⁰С вскрывать практически полностью любой вид сырья в течение 3-5 часов, в том числе трудно вскрываемые сорта низкосортных бокситов;
- 2) Уменьшение значения pH реагента позволяет практически полностью отделить кремневку на стадии вскрытия;
- 3) Многолетние лабораторные испытания позволили определить оптимальные концентрации реагентов и условия вскрытия, позволяющие получать раствор концентрата, селективно обогащенный алюминием по отношению к железу. При этом железо попадает в слабо-концентрированные промывные воды, из которых его легко выделять повышением pH. Все это вместе позволяет предложить последующие малозатратные методы глубокой очистки от железа;
- 4) В отличие от метода Бюхнера, удалось полностью замкнуть процесс, в котором в каждом цикле вводится только ничтожное количество серной кислоты.

Важно заметить, что использование предложенного решения, связанное с необходимостью применения избытков сильно растворимого смешанного кислого реагента, создавало бы существенные технологические трудности в выделении твердого сульфата аммония в каждом рабочем цикле, если бы не применение другой разработки авторов – [НьюКем-метода](#), позволяющего отделять кислоту от соли и возвращать ее в голову процесса при одновременном обеспечении «мягкого гидролиза» железа и его отделения, что позволяет в каждом цикле применять хорошо очищенный реагент.

Новый метод производства глинозема из низкосортного алюминий-содержащего сырья уже запатентован в России (патент № **2574247**) и находится в стадии патентования в Австралии и некоторых других странах.

Текущий статус разработки и перспективы

Техническая реализуемость технологии «NewChem-Al» подтверждена успешным проведением лабораторных испытаний всех стадий процесса по отдельности и всей технологической цепочки в режиме замкнутого кругового процесса для различных типов

глиноземсодержащего сырья, включая Тиманский боксит и Кольский нефелиновый концентрат. Большинство технологических неопределенностей сняты, разработаны физико-химические основы, установлены закономерности и оптимальные режимы переделов, определены основные параметры процесса. При этом достигнута степень извлечения алюминия в раствор: из кольского нефелина – 98 %, из тиманского боксита – 85 % с получением образцов конечного продукта – металлургического глинозема с качеством, соответствующим марке Г-00. Степень регенерации выщелачивающего реагента составила свыше 90 %.

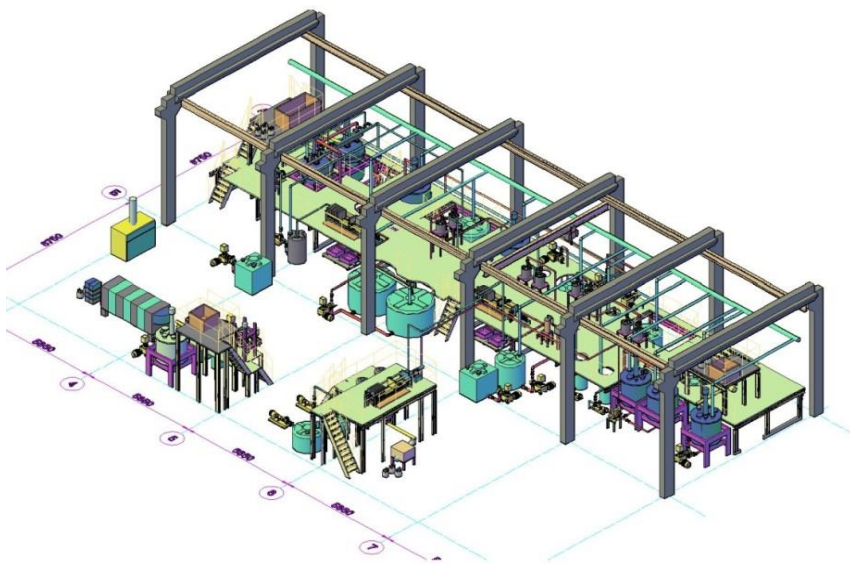
На основании полученных результатов составлены материальные балансы процесса для двух основных типов сырья, а также заявлены основные технические характеристики, в частности, для получения 1 тн металлургического глинозема из Тиманского боксита требуются (при степени извлечения алюминия 85% на стадии разложения сырья и сквозного извлечения 80%):

- **2,64** тн боксита;
- **100** кг технической (94%) серной кислоты;
- **30** кг сульфита аммония;
- **40** кг технического гидроксида кальция;
- **1.2** тн воды;
- **7,5** тн пара (150).

Таким образом, можно говорить о создании концепции новой уникальной общепромышленной технологии, имеющей значительный рыночный потенциал.

Следующим этапом компания предполагает создать опытную демонстрационную (пилотную) установку по получению глинозема из различного алюмосодержащего сырья (нефелин, боксит, глины) производительностью до 1 м3/ч по перерабатываемому раствору. Установка необходима для отработки процессов и демонстрации технологии, определения оптимальных режимов и возможности масштабирования, уточнение экономических параметров.

Для этого уже частично разработана проектная документация, подобрано необходимое технологическое оборудование, определены его потенциальные поставщики, подготовлена площадка для монтажа.



В ходе пилотной отработки технологии получения металлургического глинозема из высококремнистых бокситов предполагается решить ряд технологических задач: обеспечение возврата основной части (до 90%) растворенного алюминия из промывных вод, значительное повышение степени очистки от железа гидроксида алюминия, оптимизация основных технологических параметров процесса. Также будет проведен комплекс НИР по получению глинозема из прочих видов алюминий-содержащего сырья, в том числе из алюмосиликатов и различных видов алюминий-содержащих отходов (глины, золы), планируется провести дополнительные ОКР по доработке конструкции НьюКем-колонны с целью её упрощения и повышения надежности.

В результате будет получен массив технологических и технических данных, достаточных для создания комплекта лицензионных документов на проектирование промышленной установки (завода) производительностью от 100 тысяч тонн металлургического глинозема в год.

ООО «НьюКем Текнолоджи» приглашает всех заинтересованных лиц - потенциальных инвесторов, партнеров, заказчиков - к сотрудничеству по завершению создания и выводу на рынок новой ресурсосберегающей технологии производства глинозема из низкосортных видов сырья.

Вместе мы сможем дать шанс на жизнь уникальной технологической инновации, способной изменить к лучшему ситуацию в мировой алюминиевой отрасли!