

Andrzej PYTLIŃSKI

Zakład Przeróbki Surowców Mineralnych "SURMIN"

Andrzej NOWORYTA

Antoni CZAJKOWSKI

Instytut Inżynierii Chemicznej

i Urządzeń Ciepłych, Politechnika Wrocławska

KONCEPCJA OTRZYMYWANIA KONCENTRATU WYSOKOGLINOWEGO Z ODPADOWYCH SUROWCÓW GLINONOŚNYCH

Przedstawiono koncepcję technologiczną otrzymywania produktu o dużej zawartości Al_2O_3 (60-65 %), zwanego koncentratem wysokoglinowym, z odpadowych surowców glinonośnych. Istota metody polega na spiekaniu surowca glinonośnego z siarczaniem amonu, wylugowaniu siarczanu glinowego, a następnie wytrąceniu wodorotlenku glinu za pomocą amoniaku. Otrzymany koncentrat wysokoglinowy może stanowić cenny surowiec dla przemysłu ceramicznego, materiałów ogniotrwałych oraz niektórych gałęzi przemysłu chemicznego np. do produkcji koagulantów.

1. Wprowadzenie

Tlenek glinowy jest jednym z podstawowych produktów wytwarzanych przez przemysł chemiczny. Główne jego ilości zużywane są do otrzymywania metalicznego aluminium, materiałów ogniotrwałych oraz przerabiane są na sole glinowe wykorzystywane jako koagulatory.

Ponad 90 % światowej produkcji tlenku glinowego uzyskuje się z wysokogatunkowych boksytów przy wykorzystaniu klasycznej metody Bayera [1]. Metoda ta w pełni spełnia bardzo wysokie wymagania jakościowe stawiane tlenkowi stosowanemu do elektrolitycznego otrzymywania aluminium, skutkiem czego handlowy Al_2O_3 jest bardzo wysokiej jakości [2].

Niektóre zastosowania tlenku glinowego, szczególnie w przemyśle ceramicznym (materiały ogniotrwałe) czy chemicznym (koagulanty) można z powodzeniem zastąpić wysokoglinowym koncentratem [3].

Ze względu na ograniczone światowe zasoby boksytów oraz rosnące zapotrzebowanie na glin i jego tlenek, w ostatnich latach prowadzone są szeroko zakrojone prace badawcze nad pozyskiwaniem go z uboższych minerałów glinonośnych (iły, gliny, łupki ilaste) czy odpadów przemysłowych (żużle paleniskowe, pyły dymnicowe) [2, 4, 5].

W Polsce, która posiada liczący się dorobek w tej dziedzinie, opracowano trzy metody:

- 1) metoda Grzymka, kompleksowej produkcji Al_2O_3 i cementu poprzez spiek samorozpadowy i ługowanie roztworem węgla sodowego [2, 5],
- 2) metoda Bretsznajdera, oparta na ługowaniu kwasem siarkowym [2],
- 3) metoda wizowska, polegająca na prażeniu surowca glinowego z kwasem siarkowym a następnie ługowaniu wodą uzyskanego siarczanu glinowego [2].

Zastosowanie ubogich (odpadowych) surowców glinonosisnych, które jest zasadniczą zaletą powyższych metod powoduje zarazem, że w porównaniu z klasyczną metodą Bayera, wzrasta komplikacja technologiczna oraz ilość procesów jednostkowych, które należy zrealizować aby osiągnąć wymagane parametry jakościowe produkowanego tlenku.

Powaznym problemem występującym w metodach wykorzystujących ubogie surowce jest problem odpadów, który jak dotychczas jedynie w metodzie Grzymka został rozwiązany [2, 5].

2. Baza odpadowych surowców glinonosisnych

Baza surowców glinonosisnych o stosunkowo niewysokiej zawartości Al_2O_3 jest bardzo bogata. Stanowią ją wszechobecne iły i gliny, mułki, łupki ilaste czy pegmatyty. Surowce te, choć bardzo rozpowszechnione, tylko w nielicznych przypadkach tworzą złoża o zasobności pozwalającej na ich ekonomiczną eksploatację.

Tendencja do ograniczenia terenów działalności górniczej do niezbędnego minimum skłania do zainteresowania się odpadami przemysłowymi.

Pozyskanie tych surowców nie wymaga nowych kopalń a ich wykorzystywanie co najmniej ograniczy wzrost terenów zwałowania odpadów.

Wśród krajowych surowców glinonosisnych na szczególną uwagę zasługują odpady glinonosisne w rejonie Turoszowa. Stanowią one jedno z największych w Europie skupisk tego surowca.

Większość koncepcji ich wykorzystania opierało na tzw. iłach turoszowskich, towarzyszących węglowi brunatnemu.

Obecnie wiadomo, że oddzielne wydobywanie surowców towarzyszących węglowi brunatnemu jest mało realne i może być realizowane tylko w bardzo ograniczonym zakresie. Zasadniczą przeszkodą jest tu dysproporcja w zapotrzebowaniu na surowiec glinowy i węgiel (ok. 1 : 50) oraz konieczność podwojenia ciągów transportowych w celu równoległego odprowadzania użytecznych iłów i nieużytecznego nadkładu.

W rezultacie iły są ewakuowane wspólnie z nadkładem i z zailonym pozabilansowym węglem tworzą na haldach złoża wtórne.

Stosunki w hałdowanym materiale zostają dodatkowo zakłócone dwoma procesami ubocznymi:

- wspólnym zwałowaniem popiołów lotnych z elektrowni z odpadami z kopalni,
- procesem samowypalania się węgla w hałdach, w wyniku czego powstaje bliżej nieokreślony spiek materiału ilastego.

Sumarycznie, hałdowane odpady turoszowskie stanowią zróżnicowany materiał zawierający iły, piaski, spieki i popioły o średniej zawartości Al_2O_3 ok. 20 %.

Koncepcja wykorzystania tego materiału jako surowca glinonośnego musi być technologicznie uniwersalna, tzn. w jednakowym stopniu skuteczna w stosunku do ilów surowych, ilów przypadkowo przepalonych w bardzo zróżnicowanych warunkach jak i w stosunku do popiołów z elektrowni, które przebyły obróbkę termiczną w wysokiej temperaturze (1500-1700 K).

Podjęte prace badawcze zmierzają do opracowania na tyle uniwersalnej metody technologicznej aby zasoby Al_2O_3 zgromadzone w rejonie Turoszowa można było traktować jako zasoby bilansowe surowca glinonośnego.

W wyniku przeprowadzonej analizy możliwości wykorzystania tych zasobów sformułowano następujące wymagania w stosunku do poszukiwanego procesu:

- pozyskiwanie surowców glinonośnych musi być całkowicie niezależne od prowadzonej obecnie eksploatacji węgla,
- proces przeróbki surowców glinonośnych musi być skuteczny w stosunku do wszystkich odmian materiału glinonośnego znajdującego się na hałdach i w zwałowaniu wewnętrznym,
- proces technologiczny powinien być stosunkowo prosty i ekonomicznie konkurencyjny do znanych metod,
- otrzymywany produkt nie musi być wysokogatunkowym Al_2O_3 , wystarczy aby spełniał wymagania przemysłu materiałów ogniotrwałych, ceramiki, chemii i wielu innych odbiorców poza metalurgią glinu,
- odpad po wydzieleniu Al_2O_3 (ok. 80 %) powinien rokować możliwość przyszłościowego wykorzystania.

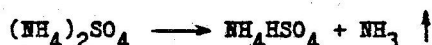
3. Koncepcja technologiczna otrzymywania koncentratu wysokoglinowego

Niższe wymagania jakościowe stawiane tlenkowi glinowemu używanemu w szeregu technologiach przyczyniły się do podjęcia prac badawczych nad metodą otrzymywania produktu zadowalającego odbiorców. Produkt ten nazwano koncentratem wysokoglinowym, a jego skład przedstawia się następująco:

Al_2O_3	-	60	-	65 %
SiO_2	-	6	-	8 %
Fe_2O_3	-	0,2	-	0,4 %
TiO_2	-	2,4	-	2,6 %
Na_2O	-	0,7	-	0,9 %
straty prażenia - do 30,7 %				

Zaproponowano koncepcję otrzymywania takiego koncentratu przy spełnieniu warunków podanych w poprzednim punkcie.

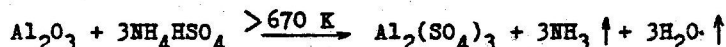
Istota metody polega na spiekaniu surowca glinowego z siarczanem amonowym w temperaturze 720-920 K. W pierwszej fazie (ok. 620 K) siarczan amonowy rozkłada się z wydzielaniem amoniaku



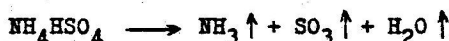
Powstały wodorosiarczan amonowy topi się tworząc agresywną fazę ciekłą. W temperaturze 630-670 K faza ta reaguje głównie z minerałami żelaza i tytanu, co można przedstawić równaniem:



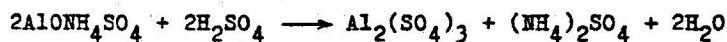
Powyżej temperatury 670 K rozpoczyna się dehydroksylacja minerałów ilastych oraz reakcja Al_2O_3 z wodorosiarczanem amonu



Wraz ze wzrostem temperatury rośnie szybkość tego procesu ale jednocześnie intensyfikuje się rozkład wodorosiarczanu amonowego wg reakcji:



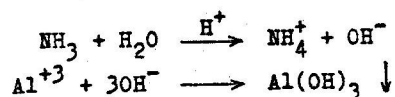
Uzyskany spiek jest ługowany 2 % roztworem H_2SO_4 . Następuje szybkie rozpuszczenie siarczanu glinowego przy czym obserwuje się zużycie H_2SO_4 . Jest to prawdopodobnie spowodowane obecnością w spieku pewnych ilości siarczanu glinyloamonowego



Do roztworu przechodzą również ługowalne w tych warunkach siarczany metali. Uzyskuje się roztwór o składzie:

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	-	250 - 300 kg/m ³
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	-	max 20 kg/m ³
$\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$	-	max 10 kg/m ³
H_2SO_4	-	max 10 kg/m ³

Po rozdzieleniu faz w roztworze tym absorbuje się amoniak zawarty w gazach odlotowych z pieca. W wyniku reakcji;

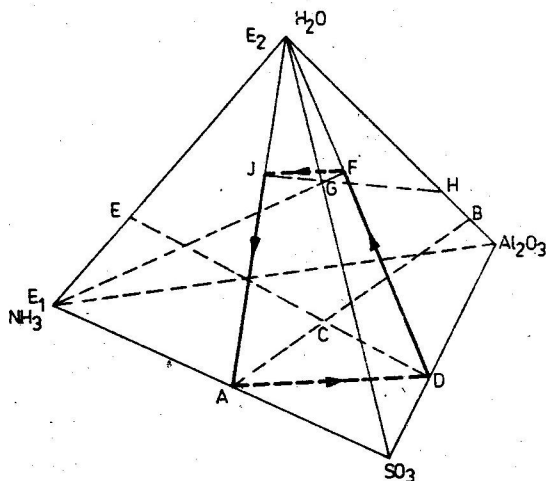


następuje wzrost pH roztworu do wartości 4-5 i wydzielanie wodorotlenku glinowego, żelazowego i tytanowego. Uzyskaną zawiesinę zadaje się podsiarczonym sodowym lub gazowym SO_3 , co powoduje redukcję metali (głównie żelaza) i przejście do roztworu przy pH panującym w układzie. Wodorotlenek glinu odmywa się od jonów roztworu macierzystego i w zależności od potrzeb suszy względnie kalcynuje do Al_2O_3 .

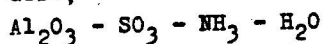
Do roztworu pokryształizacyjnego wprowadza się niewielką ilość NH_4OH , będącą uzupełnieniem strat amoniaku, co powoduje wzrost pH do wartości 10 i wydzielanie się osadu Fe(OH)_2 .

Oddzielony od osadu Fe(OH)_2 roztwór siarczanu amonu wykorzystuje się do wzbogacenia surowca glinowego po czym z zawiesiny odparowuje się wodę. Uzyskany produkt będący odpowiednio dobraną mieszaniną surowca glinowego i siarczanu amonu stanowi nadawę (wsad) do pieca.

Zaletą przedstawionej metody jest regeneracja i obieg siarczanu amonowego.



Rys. 1. Cykl metody otrzymywania koncentratu wysokoglinowego przedstawiony w układzie;



Przebieg przemian zachodzących w sekwencji procesów tworzących rozpatrywaną metodę przedstawiono schematycznie na rys. 1. Rysunek ten jest kombinacją czterech wykresów trójkątnych dla składników przedstawionych w poszczególnych narożach. Podstawa bryły oraz krawędź $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ reprezentują fazę stałą. Punkty A i B przedstawiają składniki wprowadzone do spiekania tj. siarczan amonu oraz surowiec glinowy w propor-

suszarni rozpyłowej 2, gdzie podlega wysuszeniu i zgranulowaniu. Granulat wprowadzany jest bezpośrednio do pieca obrotowego 3, w którym przebiega zasadnicza reakcja tworzenia $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ oraz NH_3 .

Przereagowany spiek kierowany jest do reaktora 4 gdzie następuje ługowanie $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ za pomocą 2 %-wego roztworu kwasu siarkowego. Zawiesina po ługowaniu podawana jest do filtra obrotowego 5, gdzie roztwór soli glinowych, żelazowych i tytanowych jest oddzielany od krzemionki i gipsu. Filtrat, którego pH wynosi około 2 kierowany jest na szczyt wieży absorpcyjnej 6 do pochłaniania amoniaku wydzielonego w procesie piecowym. Wówczas pH roztworu wzrasta do 5 i z roztworu wypada $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ i $\text{Ti}(\text{OH})_4$. W roztworze pozostaje siarczan amonowy oraz siarczan wapnia - w granicach jego rozpuszczalności. Zawiesina z kolumny 6 jest redukowana podsiarczynem sodowym lub wolnym SO_2 do całkowitego zredukowania soli żelazowych na żelazawe. Sole te przy pH = 5 przechodzą do roztworu i zostają oddzielone w kolejnej filtracji i przemianiu na filtrach 7 i 8.

Wodorotlenek glinu jest suszony w suszarni 11. Filtrat zawierający sole żelazawe i wapniowe jest neutralizowany w mieszalniku 10 za pomocą wody amoniakalnej do pH = 10. Z roztworu wypada $\text{Fe}(\text{OH})_2$ i $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Wydzielony brunatny szlam oddzielany jest w prasach filtracyjnych 12. Filtrat natomiast stanowi nasycony roztwór $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, który jest zawracany do zespołu wzbogacania 1 w celu rozmywania kolejnych partii surowca. Odpad II zawiera żel krzeminkowy oraz drobnoziarnisty kwarc (mączkę kwarcową), który nie został oddzielony w procesie wzbogacania z odpadem I. Odpad II stanowi ok. 70 % przerobionej masy surowca. Koloidalna krzemionka może być łatwo rozpuszczalna w 15 % NaOH i następnie wytrącana wodorotlenkiem wapniowym lub magnezowym w postaci syntetycznych: CaSiO_3 lub MgSiO_3 . Minerale te wobec wysokiego stopnia oddzielania żelaza mogą wykazywać wysoką białość i być cennymi wypełniaczami polimerów lub surowcami ceramicznymi.

Pozostały w odpadzie Al_2O_3 tworzy zeolity, które po oddzieleniu mączki kwarcowej mogą być użyte m.in. do oczyszczania ścieków przemysłowych.

Istnieje przeto perspektywa kompleksowego wykorzystania wszystkich produktów przeróbki odpadowych surowców glinonośnych.

Należy dodać, że proponowany proces cechuje się stosunkowo łagodnymi parametrami technologicznymi, a jego aparaturowa realizacja nie powinna stanowić problemu.

LITERATURA

- [1] Orman Z., Orman M., *Métalurgia aluminium*, Wydawnictwo Górniczo-Hutnicze, 1954.
- [2] Weryński B., Derdacka-Grzymek A., Konik Z., Jaworowicz A., *Produkcja tlenku glinowego i cementu metodą spiekowo-rozpadową* J. Grzymka, Instytut Wiązących Materiałów Budowlanych, Opole 1977.
- [3] Czajkowski A., Krótki M., Noworyta A., Cyganek J., *Badania nad zastosowaniem zmodyfikowanego wodorotlenku glinu otrzymanego metodą Grzymka do produkcji porcelany elektrotechnicznej i palonek wysoko-glinowych*, Sympozjum - Badania postlicencyjne, Kędzierzyn-Koźle, 1982.
- [4] Noworyta A., *Badania procesów przenoszenia masy w systemie otrzymywania $Al(OH)_3$ metodą spiekowo-rozpadową i ich matematyczne modele*, Monografia Instytutu Inżynierii Chemicznej, Politechnika Wrocławska, 1980.
- [5] Noworyta A., Koch R., *Eine kontinuierliche Komplexe Methode zur Gewinnung von $Al(OH)_3$ und Zement aus nichtbauxitischen Rohstoffen*, Internationales Treffen für Chemische Technik, AICHEM 82, Frankfurt.

A conception of obtaining of high-aluminium
concentrate from aluminiferous waste material

A technological conception is presented on obtaining alumina-rich product containing 60-65 Al_2O_3 weight % from aluminiferous material.

The method involves sintering of aluminiferous material with ammonium sulfate, then dissolving of aluminium sulfate and precipitation of aluminium hydroxide with ammonia.

Resultant high - aluminium concentrate could be considered of a valuable material for pottery industry, some branches of chemical industry (e.g. coagulants production), and production of refractory materials.