

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский горный университет»



На правах рукописи

РИС Александра Дмитриевна

**ДВУХСТАДИЙНАЯ РЕГЕНЕРАЦИЯ ОБОРОТНЫХ КРЕМНЕЩЕЛОЧНЫХ
РАСТВОРОВ В СПОСОБЕ «ТЕРМОХИМИЯ-БАЙЕР» И ПОВЫШЕНИЕ
ЕГО ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ**

Специальность 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ:
доктор технических наук,
старший научный сотрудник
Олег Александрович Дубовиков

Санкт-Петербург – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР	10
1.1 Минерально-сырьевая база алюминийсодержащего сырья российских месторождений	10
1.2 Влияние состава алюминийсодержащего сырья на способы его переработки.....	14
1.3 Методы кондиционирования бокситов и их влияние на процесс извлечения глинозема	17
Выводы по первой главе.....	29
ГЛАВА 2 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ БОКСИТОВОГО СЫРЬЯ	31
2.1 Основы технологии переработки низкокачественного алюминийсодержащего сырья с применением термической активации	31
2.2 Термическая активация основных кремнесодержащих минералов бокситов.....	33
2.3 Роль термической активации при получении глинозема из низкокачественных бокситов ...	41
2.4 Роль оксида кальция при выщелачивании бокситового концентрата, полученного после термической активации бокситового сырья	45
2.5 Планирование экспериментов при проведении термической активации бокситов в способе «термохимия-Байер»	52
Выводы по второй главе	56
ГЛАВА 3 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ПО РЕГЕНЕРАЦИИ КРЕМНЕЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ СПОСОБА «ТЕРМОХИМИЯ-БАЙЕР».....	58
3.1 Исследование природы оборотных кремнещелочных растворов	58
3.2 Исследования влияния состава оборотных кремнещелочных растворов на показатели обескремнивания термоактивированных бокситов	63
3.3 Экспериментальная проверка первой стадии регенерации кремнещелочных растворов.....	65
3.4 Экспериментальная проверка связывания диоксида кремния в соединения силикатов кальция на второй стадии регенерации растворов.....	69
3.5 Применение карбонизации для обескремнивания оборотных кремнещелочных растворов .	71
3.6 Предполагаемая схема двухстадийной регенерации	73
3.7 Методы экспресс-анализа для определения состава алюминатных и кремнещелочных растворов.....	75
Выводы по третьей главе.....	78
ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПЕРЕХОДА НА ГЕНЕРАТОРНЫЙ ГАЗ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМОХИМИЯ-БАЙЕР	81
4.1 Применение процесса газификации на металлургических производствах	81
4.2 Исследование кинетики процесса термической активации боксита.....	85

4.3 Расчет процесса горения и печи для термической активации бокситов	89
Выводы по четвертой главе.....	96
ГЛАВА 5 ОЦЕНКА ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ.....	98
5.1 Оценка экологических показателей процесса термической активации.....	98
5.2 Расчет экономического эффекта термической активации при использовании генераторного газа	101
Выводы по пятой главе.....	105
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	106
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	112
ПРИЛОЖЕНИЕ А Расчет теоретической температуры процесса горения генераторного газа	121
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Расчет основных технологических параметров трубчатой вращающейся печи	127

ВВЕДЕНИЕ

Российская Федерация является одним из крупнейших мировых экспортеров первичного необработанного алюминия. За 2015 г. Экспортные данные составили около 3,46 млн т первичного металла и сплавов; по сравнению с 2014 г. экспорт вырос на 21 %. Внутренний спрос на первичный алюминий в России удовлетворяется практически полностью отечественным металлом. В 2015 г. в Россию было импортировано 47 тыс. т необработанного алюминия (в основном, из Казахстана) – вдвое меньше, чем в 2014 г. Основная часть алюминиевой промышленности РФ находится под контролем «Объединенной компании "РУСАЛ"», владеющей, кроме российских предприятий, зарубежными активами, а именно бокситовыми рудниками, алюминиевыми и глиноземными заводами в Италии, Украине, Ирландии, Гвинее, Швеции, Гайане, Нигерии, Австралии и Ямайке. Компания ОАО «Северо-Онежский бокситовый рудник» представляет собой независимую организацию, разрабатывающую месторождения в Архангельской области. Несмотря на неоднократные сокращения производства, предпринятые крупными продуцентами, понижительная ценовая тенденция на рынке алюминия, наблюдавшаяся со второй половины 2011 г., была лишь ненадолго приостановлена во второй половине 2014 г., благодаря чему среднегодовая цена алюминия (1866 долл./т) поднялась немного выше среднегодовой цены 2013 г. Однако в 2015 г. из-за продолжавшегося роста производства металла в Китае наблюдалось падение цен на алюминий, и средняя цена на него по итогам года составила 1663 долл./т. В 2016 г. мировая экономика стала медленно восстанавливаться, спрос на алюминий в мире вырос за год на 5,5 %, в Китае – на 7,6 %. Достигнув минимума в конце 2015 г., цена алюминия выросла до 1730 долл./т к декабрю 2016 г., тем не менее среднегодовая цена 2016 г. – 1604 долл./т – оказалась ниже, чем в предыдущем году. На рынке алюминия к концу 2016 г. возник дефицит порядка 0,7 млн т металла, что стимулирует дальнейший рост его цены. Таким образом, имея крупную алюминиевую промышленность, Россия обеспечивает ее отечественным сырьем только на одну треть [76]. Это создает предпосылки для расширения минерально-сырьевой базы для глиноземной промышленности.

Российская Федерация в настоящее время ориентирована на переработку в основном нефелинового и бокситового сырья, однако, содержание глинозема в нефелинах значительно ниже, чем в бокситах. Несмотря на значительные запасы бокситового сырья, на территории РФ, качество многих из них не удовлетворяет требованиям для переработки наиболее распространенным и экономически целесообразным способом Байера. В качестве альтернативных способов предложены способ спекания и комбинированный параллельный способ Байер-спекание, которые обладают пониженными требованиями по исходному сырью,

однако являются энергозатратными, а продукты сгорания оказывают негативное воздействие на окружающую среду. Бокситы представляют собой сложное полиметаллическое сырье, с содержанием оксида алюминия порядка 50 %. В них содержится около 40 различных элементов. Комплексное использование бокситов составляет менее 10 %. На ряде заводов кроме глинозема из бокситов извлекают галлий и ванадий. Все остальные элементы уходят с красным шламом в отвал [34].

Актуальность темы исследований.

Стойкая тенденция увеличения спроса на первичный алюминий, нашедший широкое применение во многих отраслях промышленности, требует все большего количества глинозема, основной сырьевой базой для производства которого во всем мире остаются бокситы. В отличие от мировой практики, базирующейся на использовании бокситового сырья, пригодного для переработки по способу Байера, отечественная глиноземная промышленность с первых дней своего существования была направлена, на вовлечение в сферу производства глинозема низкокачественного алюминийсодержащего сырья применительно, к которому были разработаны универсальные, но энергоемкие способы. Способ спекания для нефелинов и бокситов, комбинированный параллельный способ Байер-спекание для бокситов. Известным решением является и технология получения глинозема по способу «Термохимия-Байер», которая прошла не только глубокую научную проработку, но и полупромышленное опробование. Преимуществами данного способа является возможность использования высококремнистого бокситового сырья, включая бокситовые глины, а также снижение расходов на энергоносители при обжиге вместо спекания сырья. Улучшить технологические показатели вышеописанного процесса можно за счет глубокой очистки оборотных кремнещелочных растворов, а также путем снижения количества экологически вредных выбросов на стадии термической активации бокситов при использовании низкокалорийного топлива.

Степень разработанности. Вопросу вовлечения низкокачественного бокситового сырья в сферу производства глинозема посвящены многочисленные научно-исследовательские труды и технологические разработки, опубликованные не только в России, но и за рубежом. Развитие данного направления цветной металлургии тесно связано с именами выдающихся советских и российских ученых, а именно: А.Н. Кузнецовым, Е.И. Жуковским, А.А. Яковкиным, И.С. Лилеевым, В.А. Мазелем, Ф.Н. Строковым, Л.П. Ни, А.И. Лайнером Н.И. Ереминым, В.М. Сизяковым, В.Д. Пономаревым, В.С. Сажиним, А.И. Беляевым, Ю.А. Лайнером, Ю.В. Баймаковым, и многими другими, являющимися представителями научно-исследовательских и проектных институтов «ВАМИ», «Механобр», Института металлургии и материаловедения, РАН им. А.А. Байкова, Института твердого тела УрО РАН, ИТЦ РУСАЛ,

СФУ и др. В том числе, данная область исследования является профильной для одной из ведущих научных школ Горного университета, возглавляемой профессором В.М. Сизяковым.

Исследования в данной области позволили выбрать в качестве приоритетного направления развитие способа «Термохимия-Байер» как одной из возможных технологий переработки низкокачественных бокситов. В тоже время сохраняется заметный круг вопросов, решение которых, будет способствовать реализации данного способа переработки бокситового сырья на производстве.

Цель работы. Научное обоснование и разработка технологических решений способа «Термохимия-Байер», обеспечивающих повышение кремниевого модуля бокситового концентрата, за счет глубокой очистки оборотных кремнещелочных растворов и снижение экологической нагрузки на окружающую среду, применяя низкокалорийное топливо.

Задачи исследований:

- Определение роли термической активации бокситов в процессе их химического обогащения, включающего обескремнивание щелочными растворами и выщелачивание концентрата по способу Байера;
- Изучение особенностей дозировки оксида кальция в процессе выщелачивания бокситового концентрата по способу Байера;
- Оценка влияния степени муллитизации основных кремнийсодержащих минералов бокситов на показатели процесса обескремнивания;
- Определение возможности перехода на низкокалорийное топливо в трубчатых вращающихся печах при термоактивации бокситов;
- Выбор способа регенерации оборотного кремнещелочного раствора и его аппаратно-технологического оформления;
- Экологическая оценка применения низкокалорийного топлива в способе «Термохимия-Байер».

Методология и методы исследований. В работе использовались теоретические и экспериментальные методы исследований. Теоретические методы включали математическое моделирование технологических процессов, термодинамический анализ процесса горения и расчет кажущихся энергий активаций при обескремнивании бокситов. При выполнении экспериментальных исследований применялись методы термической активации низкокачественного боксита, обескремнивания щелочными и оборотными кремнещелочными растворами, выщелачивания бокситового концентрата по способу Байера. В работе использовались современные методы химических и физико-химических анализов: рентгенофазовый анализ (РФА), рентгеноспектральный анализ (РСА), микроструктурный анализ

(оптическая микроскопия), спектрофотометрический анализ (СФМА), классический химический анализ. Теоретические обобщения и математический анализ данных выполнялись при помощи стандартных программных пакетов.

Научная новизна работы:

1. Доказано, что термическая активация низкокачественного бокситового сырья при его переработке по способу «термохимия-Байер» приводит не только к возрастанию скорости процесса обескремнивания в 3 раза, но и позволяет увеличить извлечение диоксида кремния в жидкую фазу не менее, чем в 2 раза.

2. Определено влияние процесса термической активации минералов каолинового и шамозитового ряда на образование аморфного оксида кремния и оксида алюминия в качестве первичных продуктов, с последующим образованием муллита и кристаллических модификаций оксидов в качестве термодинамически устойчивых конечных продуктов.

3. Доказано предположение, что с увеличением степени дисперсности алюминийсодержащего сырья улучшается сегрегация бокситообразующих минералов, что позволяет удалять из него технологически вредные примеси, а также проводить концентрацию ценных компонентов, входящих в состав исходной руды.

4. Установлена целесообразность глубокой очистки оборотных кремнещелочных растворов с последующим их использованием в технологическом процессе.

5. Показано положительное влияние использования генераторного газа на снижение экологически вредных выбросов, а именно уменьшение количества отходящих дымовых газов, оксидов серы и азота.

Основные защищаемые положения:

1. Повышение глубины очистки оборотных кремнещелочных растворов в способе «Термохимия-Байер» может быть достигнуто путем проведения карбонизации, что позволяет выделить из раствора оксид алюминия, диоксид кремния и после стадии каустификации вернуть их в технологический процесс.

2. Проведение термической активации бокситов возможно с применением низкокалорийного топлива, что позволяет снизить экологическую нагрузку на окружающую среду, а также утилизировать отходящие печные газы, за счет использования их при карбонизации оборотных кремнещелочных растворов на стадии регенерации.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Доказано, что химико-минералогический состав исходного сырья определяет технологические параметры переделов: обжига, обескремнивания обожженного материала, выщелачивания концентрата по способу Байера.

2. Достижение необходимого температурного режима для печей термической активации бокситового сырья возможно при использовании низкокалорийного топлива, а поддержание теплового режима компенсируется подачей большего количества энергоносителя.

3. Доказано, что содержание оксида алюминия и диоксида кремния в оборотных кремнещелочных растворах, используемых в способе «Термохимия-Байер» для обескремнивания термоактивированного боксита, приводит к снижению его степени обескремнивания, что предполагает проведение глубокой очистки таких растворов.

4. Предложено комплексное решение по повышению эффективности способа «Термохимия-Байер» за счет проведения двухстадийной регенерации кремнещелочного раствора, а также использования при обжиге низкокалорийного топлива.

5. Научные результаты исследований могут быть использованы в учебной работе при подготовке бакалавров и магистров по направлениям: «Металлургия» и «Химическая технология»; аспирантов по направлениям: «Технология материалов» и «Химическая технология» по специальностям: 05.16.02 «Металлургия черных, цветных и редких металлов» и 05.17.01 «Технология неорганических веществ».

Степень обоснованности и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, содержащихся в диссертационной работе, обеспечена их соответствием фундаментальным закономерностям теории металлургических процессов, базовым положениям теории и технологии глиноземного производства, а также использованием экспериментальных методов исследования. Достоверность результатов подтверждается корректностью постановки и проведения экспериментальных исследований, применением статистических методов обработки данных, использованием современного технологического и аналитического оборудования.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались на международной научно-практической конференции посвященной 110-летию Горного факультета «Горное дело в XXI веке: Технологии, Наука, Образование» (Санкт-Петербург, 2015), на международной научно-практической конференции «Экономические проблемы и механизмы развития минерально-сырьевого комплекса (российский и мировой опыт)» (Санкт-Петербург, 2015), на международной научно-практической конференции «Промышленная безопасность предприятий минерально-сырьевого комплекса в XXI веке (Санкт-Петербург, 2015), на международном научно-практическом форуме молодых ученых «Металлургия, наука о материалах» на базе Фрайбергской Горной академии (Германия, Фрайберг, 2018), на международной научно-практической конференции «Промышленная безопасность предприятий минерально-сырьевого комплекса в XXI веке, (Санкт-Петербург, 2018).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 11 печатных работ, в том числе в изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России – 2; в изданиях, индексируемых в международной базе данных SCOPUS – 1; получен 1 патент РФ. Подана заявка на изобретение «Способ получения глинозема» (№ 2019128848 от 12.09.2019).

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы, включающего 101 наименование, и двух приложений. Работа изложена на 148 страницах машинописного текста, содержит 40 таблиц и 53 рисунка.

Личный вклад автора состоит в постановке цели и задач исследований, разработке методик и проведения лабораторных экспериментов, в частности «экспресс анализа» для определения состава жидкой фазы алюминатных растворов, анализе существующих способов активации низкокачественного алюминийсодержащего сырья, разработке технологического решения для регенерации оборотного кремнещелочного раствора в способе «Термохимия-Байер», расчете процесса термической активации бокситов, проводимой в трубчатой вращающейся печи, обработке полученных данных, обобщении их результатов, подготовке статей и материалов для участия в конференциях и научно-технических мероприятиях.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю, профессору кафедры «Химических технологий и переработки энергоносителей» Дубовикову Олегу Александровичу, а также коллективу кафедры металлургии Горного университета во главе с заведующим Бричкиным Вячеславом Николаевичем за неоценимую помощь и консультации при выполнении диссертационной работы.

Часть разделов диссертации выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (регистрационный номер проекта 18-19-00577 от 26.04.2018).

ГЛАВА 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

1.1 Минерально-сырьевая база алюминийсодержащего сырья российских месторождений

Россия обладает обширной минерально-сырьевой базой алюминиевого сырья – бокситов и нефелиновых руд. Запасы бокситового сырья находятся на уровне порядка 1,4 млрд т, в 1,125 млрд т из которых относятся к категориям А+В+С1, однако активно используется лишь половина от этого количества – 518,37 млн т [76]. Остальная часть запасов относится к низкокачественному алюминий содержащему сырью и/или характеризуется глубоким залеганием и нерентабельна для отработки. Прогнозные ресурсы бокситов незначительны (менее 100 млн т категорий Р1 и Р2) и локализованы в уже разрабатываемых районах таких как Республика Коми и Свердловская область. Таким образом, по сравнению со странами-лидерами (Австралией, Китаем, Бразилией, Индией, Малайзией, Гвинеей, Ямайкой), обеспечивающими мировую добычу бокситов; на долю России, занимающей восьмое место, приходится около 2 % [36].

Около трети российских запасов бокситового сырья сосредоточена в пределах Уральского бокситоносного пояса. В крупном Черemuховском и средних по масштабу месторождениях таких как Красная Шапочка, Ново-Кальинское, Кальинское, расположенных в Северо-Уральском бокситоносном районе в Свердловской области, разведано порядка 29 % российских запасов осадочных бокситов в карбонатных породах, являющимися самыми качественными в стране, в которых содержание Al_2O_3 колеблется в пределах 54-56 %. Кремневый модуль (отношение Al_2O_3/SiO_2) – μ_{Si} таких бокситов составляет от 12 до 21. Бокситы, характеризующиеся диаспоровым и бемит-диаспоровым минеральным составом требуют применения для передела на глинозем комбинированного способа Байер-спекание, в то время как сходные по кремневому модулю гиббситовые и бемит-гиббситовые бокситы Австралии, Бразилии, Индии, Гвинеи перерабатываются в глинозем более дешевым и менее энергозатратным способом Байера. Разработка месторождений СУБР ведется подземным способом на глубине 1,12-1,3 км. В Ивдельском бокситоносном районе Свердловской области локализовано 10,6 млн т прогнозных ресурсов бокситов категории Р1, а также 10,9 млн т категории Р2. Качество таких бокситов невысокое, кремневый модуль находится в пределах от 3 до 7. Четверть запасов бокситов России сосредоточена в Республике Коми в Тиманской бокситоносной зоне и составляет 365,7 млн т. Месторождения с наиболее качественными алюминийсодержащими рудами сконцентрированы в Ворыквинской группе месторождений Среднетиманского бокситоносного района, включающей крупное Вежаю-Ворыквинское (Al_2O_3 48,7 %; μ_{Si} = 6,8) и средние по масштабу Верхне-Щугорское (Al_2O_3 49,7 %; μ_{Si} = 7,8) и

Восточное (Al_2O_3 50,4 %; μ_{Si} = 6,8). В них заключено порядка 15 % российских запасов полигенных гематит-шамозит-бемитовых бокситов среднего качества [78]. Бокситовые руды такого состава нигде, кроме России, не разрабатываются. В пределах Ворыквинской группы локализовано 40 млн т прогнозных ресурсов бокситов аналогичного качества категории P1, 7,5 млн т прогнозных ресурсов этой же категории и 28 млн т категории P2 сконцентрировано на Светлинской площади того же бокситоносного района. Порядка 18 % (от общего запаса страны) бокситов, относящихся к каолинит-гиббсит-бемитовому типу, сосредоточены в Архангельской области в Северо-Онежском бокситоносном районе, в частности широко известно Иксинское месторождение. Бокситы низкокачественные из-за высокого содержания кремнезема (Al_2O_3 53,4 %; μ_{Si} = 3,1), при этом эксплуатируется только Западный участок Беловодской залежи, включающий четверть запасов месторождения. Добываемые здесь бокситы используются в основном для производства огнеупоров, цемента, а также в качестве флюсов в сталеплавильном и сталелитейном производстве и только малая часть – в производстве алюминия. Порядка 20 % российских бокситов приходится на Висловское и Мелихово-Шебекинское месторождения Белгородской области. Бокситы здесь относятся к латеритным шамозит-бемитовым, содержание Al_2O_3 находится в пределах 50 %, а μ_{Si} составляет порядка 6 единиц. Такое сырье имеет достаточно высокие технологические характеристики, позволяющие снизить расход щелочи при переработке в глинозем, однако расположение залежей таких бокситов на глубине 500-600 м не позволяет разрабатывать их открытым способом, вследствие чего эксплуатация этих месторождений становится нерентабельна. В Красноярском крае на районе Нижнего Приангарья сосредоточена адобецкая группа месторождений (около 4 %), включающая Центральное месторождение с алюминийсодержащим сырьем среднего качества (Al_2O_3 36,5 %; μ_{Si} = 6,2) и мелкие месторождения Ибджибдекское и Пуня. Гиббситовый состав бокситов, а также наличие в них попутных галлия и ванадия открывают некоторые перспективы для возможного освоения этих месторождений с целью дополнительного снабжения сырьем Ачинского глиноземного комбината и извлечения попутных компонентов. Небольшими в масштабах страны представлены месторождения Красноярского края, Алтайского края, Республики Башкортостан, Кемеровской и Ленинградской областей, они составляют около 5 % от общего запаса бокситового сырья в стране.

Резюмируя выше сказанное, можно сделать вывод, что бокситы с наилучшими технологическими показателями для переработки их на глинозем на территории Российской Федерации локализованы в Республике Коми и Свердловской области, однако, несмотря на ранее указанные плюсы такого сырья, оно не способно конкурировать с разрабатываемыми за рубежом бокситами по ряду характеристик: прежде всего, это минеральный состав, глубина залегания, а также климатические условия разработки [15].

Государственным балансом запасов Российской Федерации учитывается 57 месторождений бокситов, из них 18 – только с забалансовыми запасами (рисунок 1.1). В распределенном фонде недр находятся 13 объектов с наиболее качественными рудами. В нераспределенном фонде учитывается крупное Висловское месторождение в Белгородской области и другие объекты меньшего масштаба с низкокачественными рудами, либо находящиеся в малоосвоенных районах. В 2015 г. в Республике Коми компания ОАО «Боксит Тимана» (входит в состав «Объединенной компании "РУСАЛ"») вела подготовку к эксплуатации открытым способом месторождений Ворыквинской группы. Обеспеченность Средне-Тиманского бокситового рудника запасами Вежаю-Ворыквинского месторождения первой очереди освоения составляет всего три года. В связи с этим, в 2017 г. компания РУСАЛ приступила к освоению Южных залежей Верхне-Щугорского месторождения, запасы которого при сохранении существующей производительности рудника обеспечат его эксплуатацию в течение 15 лет. Кроме того, подготавливаются к эксплуатации рудные тела 4, 5, 6 Центральной залежи, а также Верхне-Ворыквинская и Западная залежи Вежаю-Ворыквинского месторождения, которые могут отрабатываться при нынешней производительности в течение 25 лет. В Кемеровской области компания ООО «Барзасская экспедиция» подготавливала к эксплуатации четыре мелких месторождения Барзасской группы, разработка которых началась в 2016 г. В 2015 г. прироста запасов бокситов получено не было; в результате добычи и изменения технических границ запасы категорий А+В+С1 уменьшились по сравнению с 2014 г. на 6,6 млн т или на 0,6 %.



Рисунок 1.1 – Распределение запасов и ресурсов бокситов по субъектам Российской Федерации, млн т [19]

Россия входит в десятку лидирующих стран по добыче бокситов. В 2015 г. на семи месторождениях страны было добыто 5,661 млн т бокситов – на 6,5 % меньше, чем годом ранее. Основная часть (92 %) извлечена из недр бокситов дочерними компаниями «Объединенной компании "РУСАЛ"» (РУСАЛ): ОАО «Боксит Тимана» на Вежаю-Ворыквинском месторождении в Республике Коми добыто 2,886 млн т (на 7 % меньше, чем в 2014 г.), ОАО «СевУралБокситРуда» на четырех месторождениях СУБР (Красная Шапочка, Кальинское, Новокальинское, Черемуховское) в Свердловской области – 2,318 млн т (на 5 % меньше, чем в 2014 г.). Основная часть бокситов поступает на переработку на Уральский и Богословский глиноземные заводы компании РУСАЛ в Свердловской области; небольшое количество бокситов неметаллургических сортов направляется на предприятия цементной и огнеупорной промышленности. В апреле 2015 г. ОАО «СевУралБокситРуда» ввело в эксплуатацию первый пусковой комплекс шахты «Черемуховская-Глубокая» глубиной 1550 м; второй пусковой комплекс введен в строй в 2017 г.; планируемая производительность шахты 1,2 млн т/год бокситов; срок эксплуатации не менее 40 лет. Независимой компанией ОАО «СевероОнежский бокситовый рудник» на Иксинском месторождении в Архангельской области извлечено из недр 443 тыс. т бокситов, это на 9 % меньше, чем в предыдущем году. Основная часть добытого сырья направлялась на производство цемента, флюсов и огнеупоров. Компанией ООО «Боксит» на мелком Айском месторождении в Республике Башкортостан добыто 14 тыс. т бокситов – почти на 40 % меньше, чем годом ранее; сырье поставлялось на предприятия цементной промышленности. Россия является единственной страной в мире, использующей в качестве алюминиевого сырья нефелиновые руды, из которых выпускается треть отечественного глинозема. Нефелиновые руды значительно уступают по качеству бокситовому сырью, – содержание Al_2O_3 в них колеблется от 11 % до 28 %, а SiO_2 – более 40 %, поэтому их переработка на глинозем может вестись только с использованием высоко затратного способа спекания. Запасы нефелиновых руд обширны и составляют почти 5 млрд т. Они разведаны на северо-западе Европейской части России – в Мурманской области и на юге Сибири – в Кемеровской области, Красноярском крае и Республике Тыва. Прогнозные ресурсы нефелиновых руд в России не определены. Более 3/4 всех российских запасов нефелиновых руд сосредоточено в апатит-нефелиновых месторождениях Хибинской группы (Мурманская область), разрабатываемых на фосфорные удобрения. Это бедные руды с содержанием Al_2O_3 в диапазоне 11-17 %; из хвостов апатитовой флотации этих руд частично извлекается нефелиновый концентрат, содержащий 28,5 % Al_2O_3 . В месторождениях Сибири руды более высококачественные – это берешиты, уртиты, тералито-сиениты, содержащие 22-28 % Al_2O_3 . Наиболее богатые уртитовые руды разрабатываемого Кия-Шалтырского месторождения в Кемеровской области содержат 27,78 % Al_2O_3 ; такие руды без предварительного обогащения

перерабатываются на Ачинском комбинате. В Кия-Шалтырском месторождении заключено немногим более 1 % запасов Российской Федерации. Сопоставимы с ними по качеству ийолитуртитовые руды крупного Баянкольского месторождения в Республике Тыва (346,2 млн т, или 7 % российских запасов); они содержат 26,5 % Al_2O_3 и, предположительно, не требуют обогащения для переработки на глинозем, но освоению данного месторождения препятствует его труднодоступность. Менее богатые и наиболее близко расположенные к Ачинскому комбинату тералит-сиенитовые руды крупного Горячегогорского месторождения в Красноярском крае содержат 22,5 % Al_2O_3 и не могут перерабатываться на глинозем без обогащения.

В ближайшей перспективе расширения минерально-сырьевой базы бокситов не предвидится. Компания «РУСАЛ» намерена сохранить годовую производительность Средне-Тиманского бокситового рудника, разрабатывающего месторождения Ворыквинской группы, на уровне 3,2 млн т, Северо-Уральского бокситового рудника – на уровне 3 млн т. Увеличение производительности Средне-Тиманского рудника ограничивается пропускной способностью подъездной железной дороги, а Северо-Уральского рудника – большой глубиной (более 1 км) расположения отрабатываемых залежей. Перспективы разработки Висловского месторождения в Белгородской области невысоки из-за глубокого залегания руд. Возможно больше перспектив у бокситовых месторождений Чадобецкой группы в Красноярском крае, благодаря близости к Ачинскому глиноземному комбинату. Кия-Шалтырский рудник, поставляющий богатые уртитовые руды на комбинат, обеспечен их запасами всего на 11 лет, и для дальнейшей эксплуатации Ачинскому комбинату потребуются новые источники сырья. Руды, расположенные в относительной близости Горячегогорского месторождения тералит-сиенитов и Белогорского проявления нефелиновых сиенитов, беднее уртитовых руд и требуют предварительного обогащения для переработки на глинозем [76].

Таким образом, внедрение в промышленное производство новых современных технологий переработки низкокачественного алюминийсодержащего сырья позволит удовлетворить нужды российской глиноземной промышленности.

1.2 Влияние состава алюминийсодержащего сырья на способы его переработки

Вовлечение в сферу производства глинозема низкокачественных бокситов сопряжен с рядом неоспоримых сложностей, с которыми могут столкнуться технологи и металлурги при разработке новых схем переработки такого сырья, в частности: непостоянство состава (бокситы одного и того же месторождения зачастую имеют разные технологические характеристики), содержание примесей, обусловленных как климатическими, так и горно-геологическими условиями залегания. Для оценки такого сырья на предмет возможного внедрения в

технологические схемы, требуется детальное изучение физико-химических свойств исходных руд и продуктов, полученных в результате взаимодействия бокситов со щелочно-алюминатными растворами. В результате такой оценки и с применением имеющихся теоретических закономерностей можно изучить поведение минералов, входящих в состав бокситового сырья на разных стадиях предполагаемой предварительной подготовки сырья, его обогащения, с целью его наиболее рациональной переработки, а также сократить потерю ценных компонентов и рассмотреть возможные пути интенсификации процесса.

Таким образом, крайне актуальной и важной задачей является изучение процесса предварительной подготовки сырья, его обогащения, с целью наиболее рациональной и экономически выгодной переработки таких руд. Основным показателем, влияющим на технологию обогащения того или иного рода алюминийсодержащего сырья является качество, определяемое его составом: химическим, минералогическим, литологическим. К наиболее нежелательным технологическим компонентам бокситов следует отнести диоксид кремния. Его относительное количественное содержание – кремниевый модуль, зачастую определяет и возможные дальнейшие способы обогащения исходной полиминеральной руды и возможную технологию получения глинозема. Россия располагает обширными запасами бокситовых руд, как основного источника получения глинозема, однако качество таких руд не позволяет перерабатывать их наиболее распространенным способом Байера, одним из основных требований которого является высокий кремниевый модуль. На рисунке 1.2 показана принципиальная схема подготовки и исследования вещественного состава руды [46].

При оценке бокситов учитывается целый ряд факторов: химический, минералогический и литологический составы, возможность извлечения из него глинозема известными способами, а также доступность, удаленность месторождения от путей сообщения, наличие источников топлива, воды и многие другие. Также, перспективными, однако менее распространенными источниками (ввиду отсутствия технологий в укрупненном масштабе) для получения глинозема могут быть кианиты, каолины, серициты, высокоглиноземистые золы, образующиеся при сжигании углей, кианиты, отходы обогащения углей, металлургические шлаки [11, 20, 63, 64, 69, 96, 97, 99].

Бокситы являются сложной горной породой, в состав которой могут входить до 100 различных минералов, среди которых можно выделить три основные группы. Прежде всего, это алюминий содержащие минералы, представляющие наибольший интерес для глиноземной промышленности. Ко второй группе относятся алюмосиликаты, ценность которых определяется их кремниевым модулем. Третья группа, это балластные соединения. Каждая из этих групп может содержать ценные, с точки зрения комплексности использования, минералы.

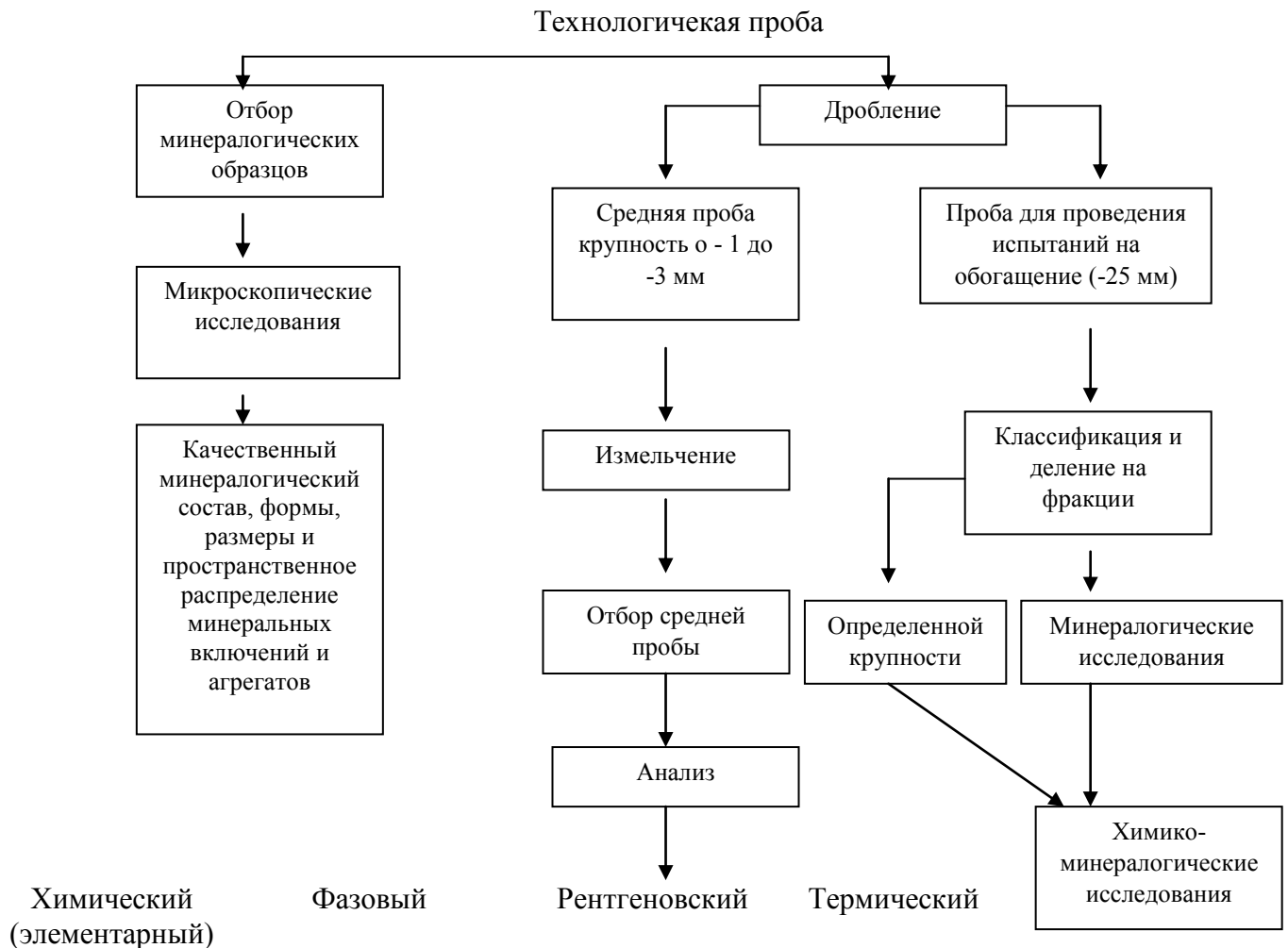


Рисунок 1.2 – Принципиальная схема исследования вещественного состава руды

Например, бокситы месторождений Тимана отличаются сложным минерально-фазовым составом и высокой степенью оксидного ожелезнения, которое оказывает негативное влияние на обогатимость алюминиевых руд с одной стороны, а с другой, представляет собой промышленный интерес для попутного производства чугуна. Среди прочих примесей, осложняющих процесс переработки таких бокситов, является наличие следующих минеральных компонентов: кремнезема, хлоритов, фосфатов, сульфидов, карбонатов, оксидов титана, соединений хрома и ванадия [42].

Бокситы данных месторождений изучались и с позиции повышенного содержания кремния, что подтверждает литературные сведения о том, что бокситы одного месторождения зачастую отличаются по литологическому, минеральному и химическому составам, что делает их особо трудным объектом для возможного обогащения [72]. В свою очередь, переработка нефелинов, которые являющихся вторым по значимости сырьем глиноземной промышленности, без предварительного обогащения часто является нерентабельной [67]. Альтернативным сырьем для производства глинозема может стать кианит, состав которого

характеризуется не только повышенным содержанием диоксида кремния, но и также наличием железа, оксида титана, фосфора [81].

Один из основных показателей бокситового сырья, кремниевый модуль (μ_{Si}), позволяет оценить теоретически возможное извлечение глинозема (формула 1.1), при его переработке по способу Байера, учитывая образование в красном шламе гидроалюмосиликата натрия состава $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1,7SiO_2 \cdot 2H_2O$, в котором весовое отношение $Al_2O_3 : SiO_2 = 1:1$.

$$И_{вл.} = \frac{Al_2O_3 \text{ б.} - SiO_2 \text{ б.}}{Al_2O_3 \text{ б.}} = 1 - \frac{1}{\mu_{Si}} = \frac{\mu_{Si} - 1}{\mu_{Si}} \cdot 100 \%, \quad (1.1)$$

где $Al_2O_3 \text{ б.}$ – содержание Al_2O_3 в боксите, $SiO_2 \text{ б.}$ – содержание SiO_2 в боксите.

Кремниевый модуль меньше 7 говорит о высоком содержании кремнезема в составе бокситов; такое сырье не пригодно для переработки наиболее экономичным способом Байера и требует более энергоемких способов переработки, таких как метод спекания и комбинированные методы.

На сегодняшний день приоритетными научно-исследовательскими направлениями в глиноземной промышленности являются: возможность применения новых технологических процессов и альтернативных видов сырья, поиск аналоговых источников энергии, приводящих к снижению себестоимости продукции, утилизация красного шлама, а также решение ряда вопросов, связанных с экологической обстановкой [85].

Как следствие из вышеперечисленных стратегически важных направлений и одним из наиболее важных процессов является целесообразное и технически грамотное обогащение алюминийсодержащего сырья, предшествующее его переработки на глинозем. Целью данного исследования является разработка методов активации бокситов, с тем чтобы увеличить извлечение глинозема. Особо важную роль здесь играет поиск новых химических и биологических методов удаления из бокситов примесей.

1.3 Методы кондиционирования бокситов и их влияние на процесс извлечения глинозема

Одним из основных исследовательских направлений применительно к высококремнистым бокситам, как наиболее распространенным на территории РФ, относится рассмотрение возможных методов предварительного обогащения алюминийсодержащего сырья. Первые попытки по механическому обогащению предпринимались одновременно с развитием алюминиевой промышленности. Помимо удаления нежелательных компонентов, предварительное магнитное обогащение позволяет извлечь также ценные компоненты, как соединения титана и железа. Принято считать, что такие процессы как гидроклассификация, магнитная сепарация, флотация носят подготовительный характер и обеспечивают лишь

частичное удаление из алюминийсодержащего сырья каолинита, глины, сидерита, сульфидов и карбонатов с получением концентрата, пригодного для переработки по способу Байера [47]. Однако ни один из предлагаемых способов до сих пор не используется в укрупненном масштабе, а именно в производственной цепочке, исключением же из этого является обогащение апатито-нефелиновых руд.

Основной целью обогащения бокситового сырья является возможность повышения кремниевого модуля бокситов. Это может быть достигнуто за счет использования различий в составе и свойствах агрегатов, образующихся при дроблении и измельчении сырья, а наиболее простым методом является отмывка (промывка, мойка). Обычным видом обогащения боксита является его мойка проточной водой, освобождающей боксит от примесей глины, песка и т. д. Процесс этот обычно выполняется на месте добычи сырья, т. е. на руднике. Такого рода обогащение распространено, например, по отношению к гвианским бокситам, которые перед отправкой на глиноземные заводы США подвергаются мойке, дроблению и сушке. Применение отмывки позволяет значительно снизить содержание в таких бокситах примеси SiO_2 . Если до отмывки гвианские бокситы содержат около 9 % SiO_2 , то после – не более 2,0-2,5 %, выход же обогащенного боксита составляет около 82-84 %. Аналогичный метод обогащения дает положительные результаты также и по отношению к глинистым разновидностям южноуральских бокситов [35].

Промывка боксита водой может быть использована одновременно с размолом, разделение полученной пульпы на гидроциклонах в несколько стадий, выщелачивание песков после разделения в ветви Байера, выделение из слива в свою очередь песков и подачу их на спекание [55]. При этом разделение пульпы ведут, по меньшей мере, в три стадии, причем на спекание направляют пески последней стадии, а всех предыдущих - на выщелачивание. Слив последней стадии выводят из процесса. Разделение пульпы на всех стадиях, кроме первой, осуществляют в батарейных гидроциклонах с уменьшающимся их диаметром на каждой последующей стадии. Число стадий разделения определяют суммарным содержанием каолинита и гетита в сливе последней стадии не менее 40 %. Заявляемый способ позволяет обогатить боксит за счет удаления из процесса наиболее мелкодисперсной фракции, в основном каолинита и гетита, сократить потери гидроксида алюминия и щелочи, снизить расход флокулянта, снизить загрузку печей спекания.

В работе [66] было показано, что степень дезинтеграции зависит от вещественного состава бокситов и соотношения в них литологических разновидностей. Промывка эффективна в отношении рыхлых бокситов, а глинистые и сухаристые, хотя и дезинтегрируются при промывке, но обогащения при классификации не происходит. Применение двукратной промывки и классификации тонкой фракции на гидроциклонах к бокситам одного из

месторождений Казахстана, позволило увеличить кремниевый модуль с 4,2 до 7,6. Для интенсификации процесса отмывки глинистой фракции предлагается вести его при температуре 30-80 °C [4].

Грубое (крупное) и среднее дробление также широко распространено среди подготовительных операций при переработке бокситов для сокращения размеров кусков исходных руд до величины, позволяющей проведение последующих технологических процессов, таких как сушка и измельчение. Зачастую бокситы, добытые из рудника могут достигать 40-50 см в поперечнике. За счет грубого дробления размеры таких кусков можно уменьшить в 5-10 раз. Среди аппаратов для грубого дробления боксита широкое распространение получили щековые дробилки Блека. Для процессов среднего дробления в глиноземном производстве обычно применяют конические дробилки Саймонса, обеспечивающие уменьшение кусков боксита примерно в 30 раз. При дроблении боксита также могут быть использованы молотковые дробилки, положительными качествами которых являются относительная простота конструкции, значительное измельчение материала и удобство замены деталей. К недостаткам можно отнести возможность дробления только хрупких материалов, значительный износ молотков и неудовлетворительная обработка при дроблении влажного боксита. Исходный боксит после стадии дробления, может быть подвергнут сушке для удаления гигроскопической влаги. Для тонкого измельчения алюминийсодержащего сырья используются шаровые мельницы сухого или мокрого помола. Обычно мельницы работают в замкнутом цикле с классификатором. Стоит отметить, что при применении мокрого помола боксита, осуществляется также начальная стадия выщелачивания [35].

Механическое кондиционирование алюминийсодержащего сырья зачастую основано на степени измельчения разнопрочных компонентов минеральной массы. Относительно бокситов, имеющих сложный полиминеральный состав, включающий кварцполевошпатовые породы, отличающиеся значительной твердостью и повышенным содержанием кремнезема, возникает необходимость разделения компонентов по крупности. В работе [13] экспериментальное исследование пробы низкокачественных бокситов выявило существенную дифференциацию химического состава выделенных гранулометрических фракций. Показано, что дополнительные изменения состава фракций происходят в процессе сухого и мокрого измельчения боксита. Установлено, что большая контрастность в измельчении минералов алюминия и кремния достигается при продолжительности процесса 15 минут. Оптимизация режима измельчения показала возможность получения измельченного боксита с кремниевым модулем до 5,93 при его начальной величине 4,15 единиц с выходом измельченной фракции на уровне 94 %.

Интересные данные были получены в результате химического опробирования проб корунда, подвергнутому тонкому измельчению, с целью выявления его реакционной способности [31]. В качестве 100 % корунда использовался плавный глинозем цеха белого электрокорунда. Плав измельчался в пробоистирателе и подвергался выщелачиванию в соляной кислоте для удаления железа. Затем промывался декантацией, фильтрацией отделялся от жидкой фазы, обезвоживался в сушильном шкафу и рассеивался на фракции. Фракция -53 мкм составляла 100 %. Зная о различной химической активности модификаций глинозема [39] была запланирована серия опытов. Образцы корунда и обожженного при 1100°C гидроксида алюминия выщелачивались при различной температуре в течение 2-х часов раствором щелочи ~ 250 г/л – $\text{Na}_2\text{O}_\kappa$. Извлечение оксида алюминия в раствор, с учетом упаривания, определялось по выражению (1.2):

$$\frac{C_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{m} \cdot V \cdot \frac{C_{\text{Na}_2\text{O}}^H}{C_{\text{Na}_2\text{O}}^K} \cdot 100 \%, \quad (1.2)$$

где: $C_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, $C_{\text{Na}_2\text{O}}^H$, $C_{\text{Na}_2\text{O}}^K$ – концентрации компонента (г/дм³); m – масса навески (г); V – объем раствора (дм³).

В результате экспериментов была получена следующая зависимость (рисунок 1.3), показывающая, что, несмотря на то, что корунд является весьма устойчивым при гидрохимических переделах соединением, при измельчении за счет изменений, происходящих в кристаллической решетке, он проявляет активность и переходит в раствор.

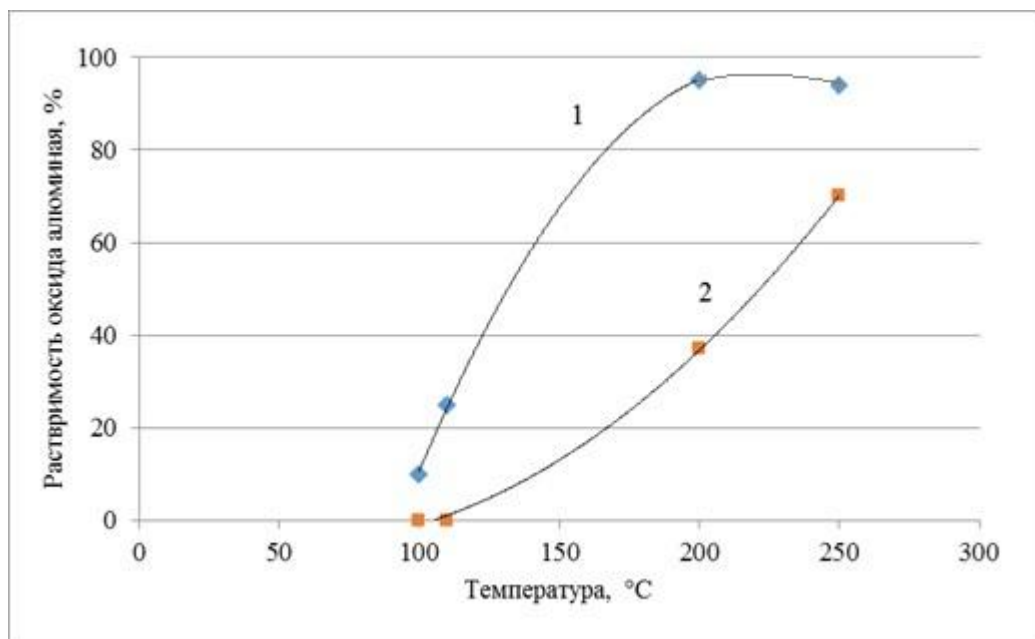


Рисунок 1.3 – Зависимость изменения растворимости оксида алюминия от фазового состава и температуры выщелачивания в интервале 100-250°C (1 – χ и γ модификации; 2 – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)

Сушка бокситов традиционно осуществляется в сушильных барабанах. Выбор температурного режима процесса сушки обуславливается минералогической формой гидроокиси алюминия в боксите. Для бокситов гиббситового типа температура сушки свыше 200 °С может способствовать неблагоприятному влиянию на растворимость глинозема в щелочи, за счет потери гиббситом при этой температуре гидратной влаги. Как следствие, такой глинозем будет труднее взаимодействовать со щелочью. Касательно бокситов диаспорового (бемитового) типа, температура сушки может быть повышена до 300-400 °С, так как моногидрат начинает терять гидратную влагу только при температуре свыше 500 °С. Более высокая температура сушки в этом случае приводит к разрушению органических веществ, всегда входящих в состав бокситов и переходящих в алюминатный раствор при выщелачивании [9].

Многочисленные работы по обогащению низкокачественных бокситов проводятся также в направлении применения специальных методов тонкого диспергирования для обеспечения максимально возможного обособления бокситообразующих минералов. В ряде схем обогащения применяется дезинтеграция бокситов в водной среде, а также механическое диспергирование специальными методами, относящимися к подготовительным процессам. В совокупности с разделением по крупности бокситового сырья используют такие методы как радиорезонансный, рентгенорадиометрический, радиометрические, и метод фотометрической сепарации.

Обогащение гематит-бемитовых бокситов месторождений Среднего Тимана может быть осуществлено за счет выделения высокожелезистых и высококремнистых хлоритов методом рентгенорадиометрической сепарации [42]. Исследования показали возможность выделения из спекательных бокситов около 35 % сырья, пригодного для переработки по способу Байера. Обогащение бокситов месторождений Казахстана как фотометрическим методом, так и радиорезонансным дало концентраты не только с более высоким кремниевым модулем, но и с меньшим содержанием железа за счет выделения шамозита из крупнокусковой фракции.

При испытаниях по обогащению бокситов Северного Урала [84] ставилась задача снижения содержания карбонатов, а именно известняка и кальцита в товарной продукции, направляемой на переработку в глинозем на алюминиевые заводы Урала. Многократно проведенные опытно-промышленные испытания компании ЗАО НПК «Техноген» по обогащению бокситового сырья Северного Урала различного качества (байеровского, высококарбонатного, шахтной породы) методом рентгенорадиометрической сепарации позволили выявить возможность снижения содержания CO_2 в товарной руде с 4,2-4,3 до 3,2-3,4 %, выделения из высококарбонатных бокситов (ВКБ) до 20 % байеровских сортов и из шахтной породы – до 15 % ВКБ (таблица 1.1).

Таблица 1.1– Сравнительный анализ по обогащению бокситового сырья Северного Урала

Продукты обогащения	Выход, %	Содержание, %		Кремниевый модуль, ед.
		Al ₂ O ₃	CO ₂	
	Высококарбонатные бокситы Северного Урала			
Обогащенный продукт в ветвь Байер	20,0	50,2	4,18	13,3
Хвосты обогащения на спекание	80,0	34,3	17,71	9,6
Исходная руда	100	37,5	15,00	10,4
	Бокситы Среднего Тимана			
Обогащенный продукт	44,3	49,65	-	7,4
Хвосты обогащения	55,7	48,50	-	4,9
Исходная руда	100,0	49,01	-	5,8

Из бокситов Среднего Тимана с кремниевым модулем $\mu_{si} = 5,8$ методом рентгенорадиометрической сепарации удалось выделить в обогащенный продукт более 44 % байеровских бокситов с кремниевым модулем $\mu_{si} = 7,4$ и в хвосты обогащения – около 56 % спекательных бокситов с кремниевым модулем $\mu_{si} = 4,9$. По результатам опытно-промышленных испытаний по обогащению бокситов Среднего Урала и Среднего Тимана были выполнены технологические регламенты строительства рудосортировочных комплексов на шихтовальном складе ОАО «СУБР» и промплощадке ОАО «Боксит Тимана» [82].

Часто для получения бокситового концентрата применяется магнитная сепарация с предварительным обжигом или без него [10, 42, 80]. Способ направлен на повышение модуля и попутное выделение железосодержащего концентрата, кроме этого он позволяет проводить очистку от карбонатов и хромсодержащих минералов. Различают сухой и мокрый способы магнитного обогащения.

В работе [12] изучили влияние отжига и облучения ускоренными электронами на фазовый состав и магнитную восприимчивость железистых бокситов. Показано, что после нагревания в течение 60 мин в интервале температур 300-600 °С магнитная восприимчивость таких бокситов существенно снижается. Использование радиационного облучения в ходе нагревания, напротив, приводит к усилению магнитных свойств, что способствует разделению глиноземистой и железистой компонент бокситов, а также позволяет решить задачу селективного извлечения фаз редких и редкоземельных элементов.

Отличительной особенностью бокситов Среднего Тимана является наличие такого кремнийсодержащего минерала, как шамозит, обладающего слабыми магнитными свойствами. Сухой магнитной сепарацией из пробы состава: 45,4 % – Al₂O₃; 9,5 % – SiO₂; 27,02 % – Fe₂O₃ был получен концентрат с модулем 7,8, при содержании оксида железа (II) в железистом продукте 67 % [31]. При обогащении бокситов этого же месторождения с кремниевым модулем 5,1 и, состоящих из бемита, шамозита и гематита, удалось получить концентрат с модулем

более 7 при извлечении в него оксида алюминия порядка 70 %, используя следующую схему: дробление до крупности минус 1 мм, с последующей сухой магнитной сепарацией в сильном магнитном поле [12].

На базе Павлодарского алюминиевого завода Горным университетом были проведены исследования в полупромышленном масштабе и была показана возможность применения мокрой магнитной сепарации на алюминатных растворах для удаления сидерита из бокситов месторождений Казахстана. Использование способа спекания для переработки хромсодержащих бокситов месторождения Северной Онеги приводит к образованию хроматов натрия, которые относятся к группе сильнейших канцерогенных веществ среди неорганических соединений. Микрозондовый анализ этих бокситов [75] показал, что 48 % Cr_2O_3 приходится на долю алюмохромита, порядка 10 % изоморфно входит в состав каолинита, до 25 % связано с бемитом и гиббситом, а 15-17 % сконцентрировано в минералах железа. Кроме алюмохромита были обнаружены хромпикотит, хромсодержащие алюмогетит и магнетит. Выдвинув предположение, что соединения хрома, связанные с минералами железа и обладающие большой магнитной восприимчивостью могут быть удалены с использованием магнитной сепарации, нами были проведены исследования. Боксит подвергался измельчению до различного фракционного состава, после чего готовилась на воде пульпа при отношении Ж:Т=3:1, которую пропускали через рабочую ячейку полиградиентного магнитного сепаратора, магнитный продукт промывался водой и после размагничивания смывался. Пульпу полученных продуктов фильтровали, сушили, определяли выход и подвергали химическому анализу.

В качестве критерия эффективности магнитной сепарации было выбрано отношение извлечения оксида хрома в магнитный продукт (ϵ) к выходу магнитного продукта (γ) (рисунок 1.4).

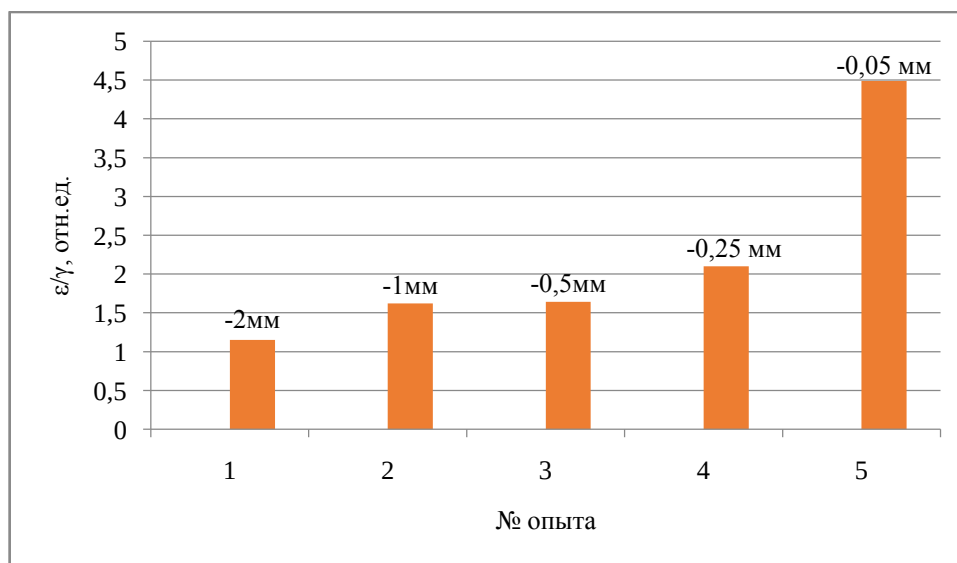


Рисунок 1.4 – Отношение извлечения оксида хрома в магнитный продукт (ϵ) к выходу магнитного продукта (γ) в зависимости от степени измельчения

Измельчение боксита до крупности менее 0,05 мм позволяет почти полностью раскрыть хромсодержащие минералы и извлечь в магнитный продукт более 30 % оксида хрома при выходе магнитного продукта, не превышающего 6 % [61].

В работе [16] исследована возможность обогащения железистых песков путем магнитной сепарации по различным схемам, а также флотацией и отмучиванием. Рассмотрены варианты гидрохимического обогащения железистых песков. Изучено влияние на извлечение глинозема концентрации каустической щелочи, температуры и продолжительности процесса выщелачивания. Показана возможность гидрохимического обогащения железистых песков путем выщелачивания щелочно-алюминатными растворами глиноземного производства.

Флотация также может быть рассмотрена в качестве метода обогащения, для которой щелочно-алюминатные и содощелочные растворы являются благоприятной средой. В ходе исследований было установлено [31], что главным условием для селекции гиббсита и каолинита является снижение содержания растворимых солей в пульпе, а также поддержание ее в диспергированном состоянии. Кроме того, применение гексаметафосфата натрия, сильного комплексообразователя ионов многовалентных металлов, оказывает положительное влияние на диспергирование пульпы, что способствует получению высококачественных бокситовых концентратов. Применение жирно-кислотных собирателей и аминов, показали возможность получения из каолинит-гиббситовых бокситов с $\mu_{Si} = 3-8$ бокситового концентрата с $\mu_{Si} = 10-19$, при извлечении глинозема в концентрат – от 30,5 до 71,5 %.

Сравнение методов обогащения приведено в таблице 1.2 [31].

Таблица 1.2 – Сравнительная характеристика методов обогащения бокситов

Метод обогащения	Выход к-та, %	Содержание, %		Извлечение, %		μ_{Si}
		Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CO ₂	
Отмывка	52,0	43,8	4,4	52,5	26,8	10,0
Сухая магнитная сепарация	53,7	49,4	5,4	61,7	33,7	9,1
Обогащение в тяжелых суспензиях	27,7	47,7	3,3	29,7	10,6	15,2
Флотация	65,7	49,0	5,4	75,5	41,3	9,1
Исходный боксит	100,0	42,7	8,6	18,6	2,6	4,9

Получение качественных концентратов, используя методы механического обогащения высококремнистого алюминийсодержащего сырья, сопряжено с образованием высококремнистых продуктов (от 34,3 до 72,3 %), которые требуют переработки энергоемким способом спекания и суммарный эффект таких схем достаточно низкий.

Таким образом, основываясь на приведенных выше литературных данных, можно заключить, что применяя способы механического обогащения бокситов, в отдельных случаях удастся получить концентрат, пригодного для переработки по способу Байера, однако количество образующихся хвостов значительно, а их кремниевый модуль низкий. Имеется ряд месторождений каолинит-бемитовых бокситов с высоким содержанием кремнезема, которые вообще не поддаются обогащению. Одной из причин неудовлетворительного обогащения является тонкая вкрапленность минералов глинозема в массе породы и тесное взаимное прораствание минералов [31], ввиду чего, на сегодняшний день, широкое распространение получили альтернативные методы обогащения бокситового сырья.

Обогащение с применением термической активации бокситов. На сегодняшний день особое место занимает предварительное кондиционирование руды, позволяющее изменить не только физико-химический состав исходного материала, но и в случае алюминийсодержащего сырья повысить их кремниевый модуль, тем самым обеспечив возможность не только переработки такого сырья по способу Байера, но и удаления технологически вредных примесей для гидрометаллургического передела.

Приоритетными направлениями химического обогащения бокситов являются: предварительный обжиг с последующим удалением диоксида кремния из огарка щелочными растворами и выщелачивание бокситового концентрата по способу Байера. Обжиг бокситов при температурах 250-600 °С с целью их обезвоживания, частичного удаления органических веществ и как следствие снижение транспортных расходов применялся еще в первой половине XX века.

Идея термохимического обогащения по способу «Термохимия-Байер» заключается в термической активации алюмосиликатных минералов бокситов, умеренной пассивации оксида алюминия по отношению к низкотемпературным щелочным растворам, переводе аморфной формы диоксида кремния в щелочной раствор и переработке полученного обогащенного боксита традиционными гидрохимическими способами.

Положительные результаты по увеличению кремниевого модуля были получены в работе [31]. В ходе термохимического обогащения высококремнистых каолинит-гиббситовых бокситов, когда во время обжига, проводимого в трубчатой вращающейся опытно-промышленной печи наблюдалось селективное извлечение в тонкую пыль глинистой фракции ($\mu_{si} = 2,5$), обогащенной каолинитом. Это позволило поднять кремниевый модуль с 3,8 у исходного сырья до 3,9 обожженного боксита, при его выходе 92,5 % и тонкой пыли -7,5 %. Аналогичная тенденция была обнаружена при обжиге шамозит-бемитовых бокситов ($\mu_{si} = 4,8$) с обогащением пыли оксидом алюминия, что позволило увеличить кремниевый модуль пылевидных фракций до 5,9.

В работе [24] представлены результаты исследований переработки на глинозем высококремнистых бокситов Среднего Тимана по способу Байера с предварительным термохимическим обогащением. Обжиг бокситов в широком температурном интервале и последующая обработка их щелочными растворами позволили определить оптимальные условия обжига. Из бокситов с кремниевыми модулями 2,27 и 5,06 были получены концентраты с модулями соответственно 8 и 15. Результаты лабораторных опытов были подтверждены при проведении опытно-промышленных испытаний.

На примере высокосидеритизированных бокситов Казахстана показана положительная роль обжига при их переработке [23]. Результаты проведенных исследований наглядно показывают положительное влияние предварительной термической активации сырья при температуре выше 550 °С, что в свою очередь позволяет перерабатывать такие бокситы с применением классического способа Байера и получить улучшенные показатели переработки.

Активной составляющей кремнезёма является аморфный SiO_2 , а кремнезём в составе муллита при гидрометаллургических переделах не вскрывается. Величина кремниевого модуля будет определяться суммарным содержанием оксида алюминия к оксиду кремния в продукте термохимической обработки [88]. Аналогично будут вести себя каолинит и шамозит, входящие в состав каолинит-гипсбитовых, каолинит-бемитовых и шамозит-бемитовых бокситов, на превращения которого могут оказывать каталитическое или обратное действие бокситообразующие минералы, что наглядно проявилось при изменении температуры обжига исходного боксита, последующего его обескремнивания и выщелачивания концентрата по способу Байера (Рисунки 1.5, 1.6).

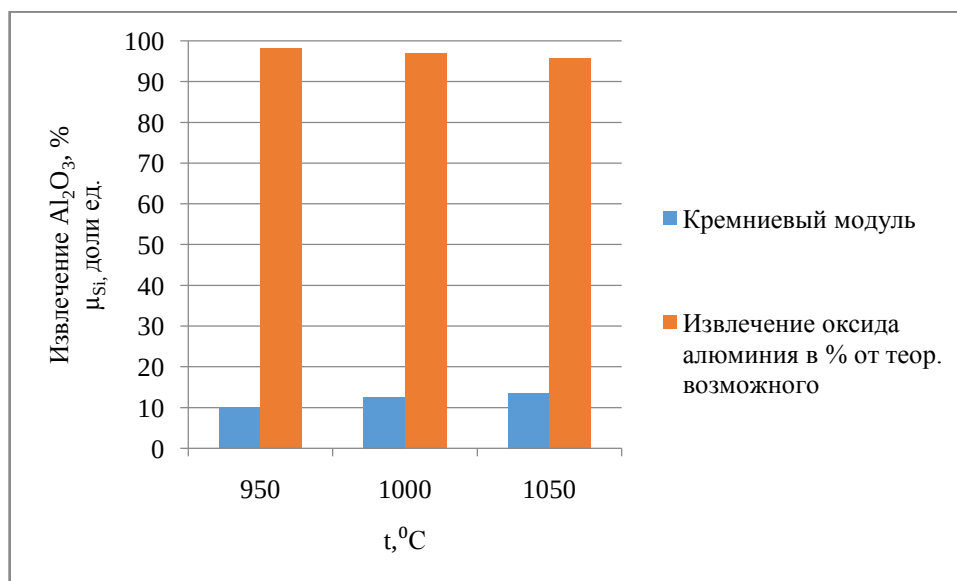


Рисунок 1.5 – Влияние температуры обжига на кремниевый модуль получаемого концентрата и извлечение глинозема из этого концентрата по способу Байера

Как видно из рисунка 1.5, увеличение температуры обжига бокситов с одной стороны приводит к увеличению кремневого модуля боксита, с другой стороны характеризуется уменьшенным извлечением Al_2O_3 . С целью выяснения возможного повышения извлечения глинозема на стадии байеровского выщелачивания бокситового концентрата были проведены исследования в температурном интервале 240-280 °С (рисунок 1.6.).

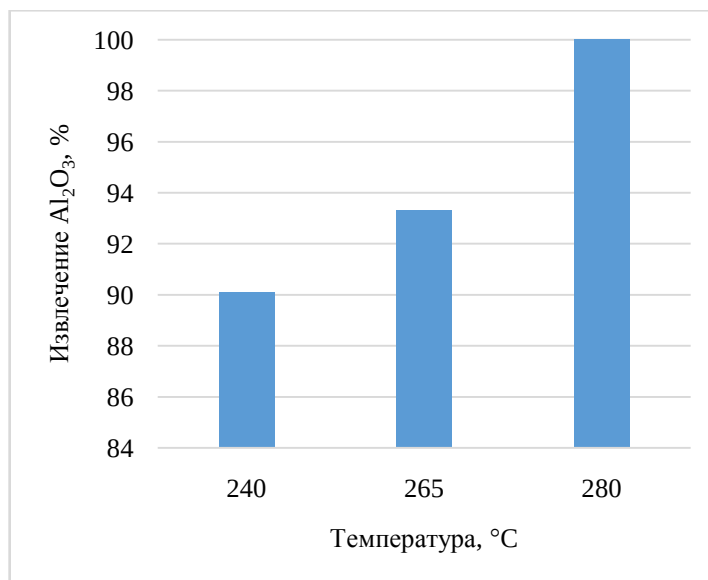


Рисунок 1.6 – Извлечение Al_2O_3 (в % от теоретически возможного) из бокситового концентрата в зависимости от температуры выщелачивания по способу Байера

В работе [72] приведены результаты опытно-промышленных испытаний, которые наглядно показывают возможность получения из низкокачественных высококремнистых бокситов ($\mu_{Si}=2,8$) бокситового концентрата ($\mu_{Si}=13,6$), успешно перерабатываемого по способу Байера.

Опытно-промышленные испытания по переработке на глинозем проводились на следующих бокситах: каолинит-гипсбситовые ($\mu_{Si}=3,0$), шамозит-бемитовые ($\mu_{Si}=4,8$), каолинит-бемитовые ($\mu_{Si}=2,8$) [31]. Если обжиг бокситов проводился с использованием трубчатой вращающейся печи, то для последующего обескремнивания полученных огарков применялись различные аппаратурно-технологические схемы. Для каолинит-гипсбситовых бокситов она была представлена шаровой мельницей, в которой проводилось предварительное измельчение обожженного боксита, обескремнивание первоначально в трубчатом выщелачивателе и дообескремнивании в мешалке. Обожженные шамозит-бемитовые бокситы обрабатывались в трубчатом выщелачивателе, с последующим обескремниванием в стержневой мельнице, работающей в замкнутом цикле с классификатором. Применительно к обожженным каолинит-бемитовым бокситам использовалась аппаратурная схема, состоящая из стержневой мельницы и каскада репульпаторов, в которых производилась обработка обожженного боксита щелочным раствором. Независимо от аппаратурно-технологических схем и минералогического состава

высококремнистых бокситов кремниевые модули полученных концентратов неизменно превышали 10 единиц, при недоизвлечении глинозема из полученных концентратов, перерабатываемых по способу Байера, не более 1,5 %.

Микробиологическое обогащение. Благодаря тесному сотрудничеству специалистов горно-металлургической отрасли и микробиологов, развивается новое направление – микробиологическая гидрометаллургия, позволяющая решать ряд вопросов, связанных с кондиционированием бедных и отработанных руд, отвалов и хвостов производств.

Основной объект микробиологического обогащения – это сырье сложного вещественного состава, с тонкой вкрапленностью ценных компонентов. Наиболее широкое распространение получило применение гетеротрофных микроорганизмов и продуктов их жизнедеятельности. В процессе бактериального выщелачивания ведущую роль играют физико-химические особенности взаимодействия микроорганизмов и твердых материалов, а именно адаптация клеток на поверхности субстрата.

В результате испытаний различных типов ацидофильных микроорганизмов, адсорбированных на поверхности пиритной руды, стеклянных шариков, гидросульфатов железа было установлено, что наибольшую активность проявляют микроорганизмы, адсорбированные на руде [90].

При переработке высококремнистых бокситов перспективным направлением является обеднение сырья по кремнию за счет биовыщелачивания. В этом отношении наиболее подходящими микроорганизмами является штамм YSY-5 бактерий *Bacillus Micilaginosus*, который хорошо развивается в среде при pH 7,3-8,4 и температуре 30 °C. Исследования, проводимые при данных условиях в течение 7 суток, на бокситах (μ_{SI} – 6,74; 6,03; 5,09; 4,58; 2,93), доказали возможность увеличения кремниевого модуля соответственно до: 8,45; 8,55; 6,79; 5,88; 13,54. Таким образом, чем выше содержание диоксида кремния, тем эффективнее его биовыщелачивание [92].

Также действие силикатных бактерий было рассмотрено на примере лабораторных экспериментов по процессу бактериальной деградации природных высококремнистых пород (диатомит – Инзенского месторождения; цеолит – Хотынецкого месторождения; бентонит – Зырянского месторождения), биохимическое разрушение которых привело к выщелачиванию фосфатов, силикатов и кальция в раствор. В исследованиях использовалась накопительная культура комплекса силикатных бактерий, а также чистая культура *Bacillus Mucilaginosus*, биохимическое действие которой сравнивалось со штаммом В-2609 (ВКПМ, ГосНИИ генетика). Бактерии выделялись из дерново-подзолистой легкосуглинистой почвы Нижегородской области. Результатом исследований явилась 30-дневная динамика системы "порода-культура" в части изменения концентраций чистого микробного выщелачивания

фосфора, кремния и кальция в бактериальную суспензию при биохимической деградации вещества кремнийсодержащих материалов. Описанная способность микробных комплексов к прямому разрушению пород может свидетельствовать об их активном участии в деструкции веществ, вносимых в почву, с последующим высвобождением в почвенный раствор различных элементов [40].

Силикатные бактерии обладают аденозинтрифосфатаназной ферментативной активностью, альтернативные варианты которой встречаются и в составе слизи, окружающей бактерию, что позволяет рассматривать данную систему как единое целое и объясняет энергозатратный перевод кристаллической формы алюмосиликатов в аморфную форму диоксида кремния.

Выводы по первой главе

1. Большая часть российских запасов алюминийсодержащего сырья – бокситов локализованы в уже разрабатываемых районах, таких как Республика Коми Свердловская и Архангельская области (месторождения Среднего Тимана, Урала и Северной Онеги). Бокситы данных месторождений являются самыми качественными в стране, в которых содержание SiO_2 колеблется в пределах 10-13 %.

2. Сокращение запасов высококачественного бокситового сырья, а также работа, проводимая государством в рамках программы импортозамещения приводят к необходимости вовлечения в технологический процесс низкокачественного алюминийсодержащего сырья, наиболее распространенного на территории России.

3. Бокситы являются полиминеральной горной породой, процесс переработки которых зависит от поведения отдельных минералов. Состав бокситов может сильно варьироваться в зависимости от месторождения и должен быть тщательно изучен для рационального использования исходного сырья, определения степени вскрываемости породы, что в свою очередь влияет на условия переработки бокситов по способу «Термохимия-Байер».

4. Вовлечение в производство глинозема низкокачественных алюминийсодержащих руд сопряжено с процессами рудоподготовки, во многом определяющими дальнейшие пути переработки такого сырья. На сегодняшний день можно выделить 3 основные группы предварительного обогащения бокситов: механические, физико-химические (в частности термическая обработка) и микробиологические.

5. Для щелочных гидрометаллургических процессов диоксид кремния является одной из самых нежелательных примесей бокситового сырья. Наиболее распространенный во всем мире (до 90 % перерабатываемых бокситов), способ Байера, используется для

высококачественных бокситов с высокими показателями кремниевого модуля ($\mu_{Si} > 7$). Для высококремнистых бокситов применимы способы спекания или комбинированные способы «Байер-спекание», однако данные технологии сопряжены не только с высокими энергозатратами, но и повышенными вредными выбросами в атмосферу. Все это создает предпосылки для создания экономически эффективного способа переработки низкокачественного бокситового сырья при условии его переработки на территории РФ.

6. На основании проведенного литературного обзора, было высказано предположение об использовании термической активации как наиболее рационального и эффективного способа подготовки низкокачественного алюминийсодержащего сырья в процессе получения глинозема из бокситов способом Байера.

ГЛАВА 2 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ БОКСИТОВОГО СЫРЬЯ

2.1 Основы технологии переработки низкокачественного алюминийсодержащего сырья с применением термической активации

Применение способа термической активации с последующим обескремниванием обожженного материала щелочными растворами имеет ряд преимуществ по сравнению с другими подготовительными процессами, а именно, наряду с удалением технологически вредных примесей, использование обжига приводит к разложению таких алюмосиликатов, как каолинит и шамозит. Это приводит к образованию хорошо растворимого в щелочах аморфного диоксида кремния, а оксид алюминия при этом частично пассивируется.

Впервые способ обескремнивания термоактивированного боксита был предложен в работе [58]. По предлагаемой технологии боксит подвергается обжигу в температурном диапазоне 700-1000 °С, затем обрабатывается горячим раствором каустической щелочи с концентрацией 5-15 %.

В работе [59] обжиг проводят при температуре 900-1000 °С, а процесс обескремнивания осуществляется при температуре 70-100 °С с использованием 30-ти процентного раствора щелочи (время экспозиции составляет 20-30 мин). Регенерация кремнещелочного раствора осуществляется за счет добавления извести или оксида магния, после чего раствор возвращают обратно в процесс.

Согласно работе [56], обжиг бокситового сырья предлагается проводить при температуре 600 °С, после чего обожженный материал обрабатывается алюминатным раствором или раствором каустической соды. Таким образом, извлечение диоксида кремния составляет около 80 %.

В соответствии с патентом [60] боксит, обжигается при температуре 500-600 °С в окислительной, восстановительной и нейтральной атмосфере после чего обрабатывается нагретым содовым раствором.

Первые испытания в укрупненном масштабе были проведены в Чехословакии [57]. Термическая активация боксита осуществлялась в диапазоне 940-970 °С, после чего обожженный материал подвергался размолу и направлялся в каскад диффузионных экстракторов. Обескремнивание обеспечивалось по принципу «противотока», таким образом нагретый до температуры 90 °С, щелочной раствор с концентрацией 15-25 % (Ж:Т составило 10:1), подавался в последний экстрактор, из которого извлекали обескремненный материал, из первого же экстрактора получали насыщенный кремнещелочной раствор. Рекомендованное

количество экстракторов по указанному способу составило 12-14. Полный цикл процесса составлял 4-6 ч.

Современные технологии по переработки низкокачественных бокситов находятся в тесной коллаборации с процессами термохимической обработки сырья. Наибольшее распространение данная технология получила в Китае, где основные запасы бокситов относятся к диаспоровому типу и характеризуются низкими показателями μ_{Si} .

Исследование влияния термической обработки на каолинит-диаспоровые бокситы, включающих в состав 19,4 % каолинита и 4,6 % кварца ($\mu_{Si}= 4,4$) были изучены в работе [91] с помощью рентгеноструктурного, термического и дифференциально-термического анализа. В результате было показано, что каолинит в боксите при температуре свыше 450°C теряет структурную воду и превращается в метакаолинит, метакаолинит в свою очередь при температурах 990-1100 °C разлагается на 2 составляющие: аморфный кремнезем и некристаллической глинозем, последний может образовывать муллит, если температура превышает 1100 °C. Кварц сохраняет свою структурную целостность при температурах не более 1200 °C. Было доказано [94], что диаспор при температуре свыше 650 °C превращается в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с удалением химически связанной воды.

Опытные данные по проведению термохимической обработки низкокачественного алюминийсодержащего сырья позволили обобщить рекомендуемые параметры проведения процесса: крупность материала 0-20 мм, температура термической активации 1050-1100 °C в течение 60-90 минут, температура обескремнивания 140 °C при концентрации Na_2O_k 100 г/дм³. По результатам проведенных лабораторных исследований и на основании рекомендуемых параметров процесса обжига, при проведении щелочного выщелачивания термоактивированных бокситов, было установлено удаление порядка 50 % диоксида кремния, что позволило увеличить μ_{Si} полученного концентрата до 9,92. В России первые исследования по обескремниванию обожженного низкокачественного бокситового сырья были проведены в 50-х годах прошлого века в ВАМИ (г. Санкт-Петербург) совместно с учеными Горного института [1-3, 5, 6, 38].

В работе [45], боксит Щугорского месторождения, пройдя стадию извлечения до крупности +2-6 мм, подвергался обжигу и далее проточному обескремниванию щелочным раствором. В ходе технологического процесса при обескремнивании обожженного при 900-1000 °C боксита, кремниевый модуль увеличился в 2 раза и составил 8,1.

На сегодняшний день исследованиями по термической активации низкокачественного алюминийсодержащего сырья занимается одна из ведущих научных школ Горного университета «Комплексная переработка цветных, редких и благородных металлов», возглавляемая профессором В.М. Сизяковым, основная идея которой заключается в

предварительном термическом обогащении исходных бокситов, обеспечивающем направленное изменение химико-минералогического состава, что делает возможным применение традиционных гидрохимических способов переработки низкокачественного сырья.

Зачастую кремниевый модуль выбирают в качестве основного показателя, определяющего дальнейшие условия переработки сырья, однако, стоит учитывать и тот факт, что в результате высокотемпературного обжига происходит ряд полиморфных превращений алюминийсодержащего сырья и как следствие, при повышенных температурах возможно образование корунда, в качестве конечного термодинамически устойчивого соединения, стойкого к действию щелочных растворов. При обескремнивании такого продукта μ_{Si} повыситься до значений, пригодных для переработки концентрата по способу Байера, однако при его выщелачивании, корунд перейдет в шлам. Все это говорит о том, что кремниевый модуль может использоваться только как промежуточный показатель эффективности.

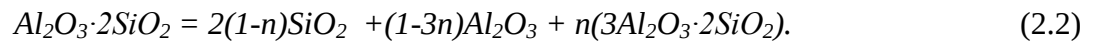
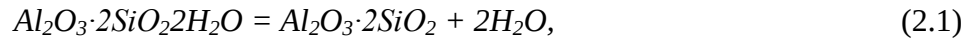
Таким образом, в качестве параметра оптимизации наиболее рационально взять сквозное извлечение оксида алюминия после всех стадий способа «термохимия-Байер». Можно предположить, что особое влияние на данную технологию будут оказывать следующие факторы: обжига, обескремнивания и автоклавного выщелачивания.

2.2 Термическая активация основных кремнесодержащих минералов бокситов

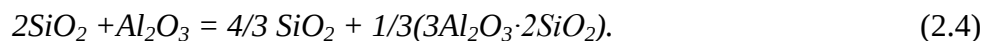
Наиболее распространенными кремнийсодержащими минералами бокситов являются каолинит, шамозит, кварц и опал. Последний из перечисленных наиболее интенсивно растворяется в щелочных растворах. Кварц при температурах выше 120 °С также хорошо переходит в щелочные растворы, однако медленнее опала и каолинита. Поведение же шамозитов при взаимодействии с щелочными растворами зависит от соотношения ортогональной и моноклинной модификаций и степени окисленности [30].

Каолинит и его аналоги относятся к хорошо известным и распространённым минералам, которые применяются с древнейших времён и значение которых не уменьшается до настоящего времени, а в некоторых областях их значение имеет существенный прогресс. С полным основанием к таким сферам можно отнести производство огнеупоров, строительных материалов, вяжущих композиций, наполнителей и пигментов, а также рассматривать каолиновые руды в качестве низкокачественного алюминийсодержащего сырья регионального значения [19]. Такой интерес к каолиновому сырью объясняется не только тем, что глины представляют собой исключительно широко распространённую горную породу, состоящую в основном из минералов подкласса слоистых силикатов, но и рядом востребованных свойств, к которым можно отнести, пластичность, низкую абразивность,

химическую и термическую устойчивость, а также приемлемое для производства глинозёма содержание Al_2O_3 до 39,5 % и способность к образованию химически активных продуктов при относительно невысоких температурах. При этом следует обратить внимание на возможность гидротермального модифицирования каолина, позволяющего использовать это явление в процессе обогащения глин [11], и его термическое разложение в диапазоне от 600 до 900 °С, что вызывает образование активных форм метакаолина и кремнезёма по реакциям (2.1) и (2.2):



Первый из указанных процессов позволяет получать активированные добавки для растворных и сухих строительных смесей, а второй создаёт необходимые предпосылки для термохимического обогащения высококаолинитизированных материалов, включая глинистые бокситы, относящиеся к перспективным видам алюминийсодержащего сырья [89, 95, 98, 100, 101]. Высокое значение указанных процессов определило необходимость их всестороннего изучения, что позволило сформировать современные представления о механизме фазовых превращений каолинита при его термической диссоциации, рисунок 2.1 [86]. Это позволяет рассматривать реакцию (2.2), как многостадийный процесс, который в низкотемпературной области связан с образованием аморфных форм кремнезёма и оксида алюминия по реакции (2.3) с последующим образованием термодинамически устойчивого муллита по реакции (2.4):



Таким образом, уравнение (2.2) можно оценивать, как промежуточное состояние системы с переменной стехиометрией в отношении продуктов взаимодействия, отвечающей текущей степени муллитизации, в качестве которой может быть использовано количество Al_2O_3 , перешедшее в состав муллита из каолина. При этом различие в химической активности продуктов по отношению к щелочным растворам создаёт необходимые предпосылки для селективного извлечения кремнезёма в раствор и получение концентрата благоприятного для его последующей переработки пиро- и гидрометаллургическими способами (2.5):



Хорошо известно, что обобщённым показателем качества алюминийсодержащего сырья является его кремниевый модуль, который применительно к заданным показателям извлечения кремнезёма и степени муллитизации каолинита можно рассчитать по следующему уравнению при условии инертности муллита в последующем технологическом процессе (2.6):

$$(\mu_{si})_{акт} = 0,85(1 - 3n)/(1 - n)(1 - \varepsilon SiO_2), \quad (2.6)$$

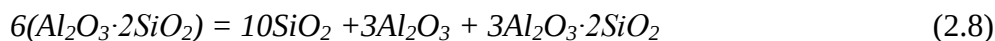
где: μ_{si} — кремниевый модуль материала, т.е. массовое отношение Al_2O_3/SiO_2 ; n — стехиометрический коэффициент в уравнении (2.2), которому соответствует степень

муллитизации каолина $3n$ при n от 0 до $1/3$; ε_{SiO_2} – извлечение кремнезёма в раствор по уравнению (2.5).

Результаты расчётов по уравнению (2.6) приведены на рисунке 2.2, что позволяет говорить о теоретической возможности существенного увеличения кремниевого модуля продукта термохимической обработки по отношению к начальному значению μ_{Si} каолина, составляющего для чистого материала 0,85 ед. Так как в пирометаллургическом процессе переработки каолинитового сырья активной составляющей кремнезёма является не только недоизвлечённый аморфный SiO_2 , но и кремнезём в составе муллита, то величина кремниевого модуля будет определяться суммарным содержанием оксида алюминия и оксида кремния в продукте термохимической обработки. Расчёт общего (валового) значения кремниевого модуля по уравнению (2.7) был выполнен по аналогии с расчётами по уравнению (2.6), рисунок 2.3:

$$(\mu_{Si})_{вал} = 0,85 / [(1 - \varepsilon_{SiO_2})(1 - n)] \quad (2.7)$$

Приведённые результаты убедительно показывают возможность существенного увеличения качества продукта термохимической обработки каолина с получением концентратов, обладающих приемлемыми показателями для производства глинозёма. При этом обязательным условием достижения высоких показателей такого процесса является оптимизация условий термической и гидрохимической обработки. Экспериментальные исследования показали возможность достижения $(\mu_{Si})_{акт}$ на уровне 8 - 10 единиц при следующей стехиометрии уравнения (2.2), отвечающей степени муллитизации на уровне 50 %:



В значительно меньшей степени изучено поведение в технологических процессах близких аналогов каолина, к которым относятся минералы группы хлорита, широко представленные в составе ряда бокситовых месторождений, что приводит к их неизбежному вовлечению в производство. Отечественная заводская практика однозначно показывает значительные затруднения, возникающие при переработке подобного сырья в ходе реализуемой технологии производства глинозёма, которые связаны с пониженным извлечением оксида алюминия, низкой скоростью сгущения красного шлама и проблемами его утилизации в металлургии чёрных металлов [74]. Это определило необходимость решения комплекса вопросов, связанных с повышением эффективности переработки бокситов, содержащих минералы группы каолинита, хлорита и их аналогов. И если в отношении каолинита, уже сложились определённые подходы для его эффективной переработки в составе бокситового сырья, то применительно к минералам группы хлорита такой ясности нет, и они нуждаются в дальнейшей проработке [72,95,98,100].

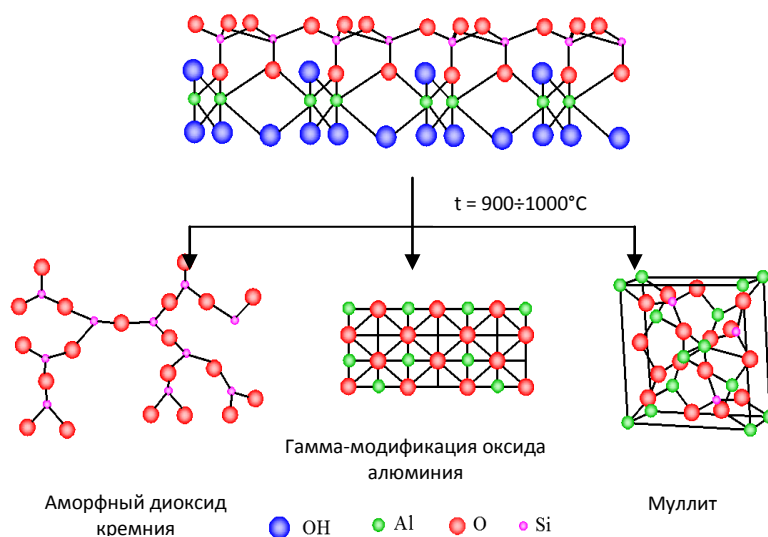


Рисунок 2.1 – Схема фазовых превращений каолина в процессе термической обработки

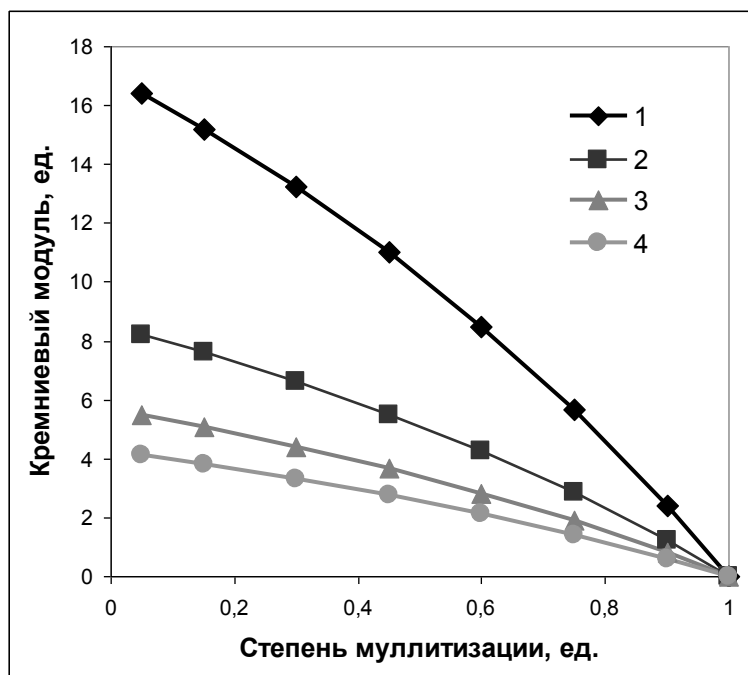


Рисунок 2.2 – Расчётный кремниевый модуль $(\mu_{\text{Si}})_{\text{акт}}$ продуктов термохимической обработки каолина по уравнению (6) в зависимости от степени его муллитизации для показателя извлечения SiO_2 в раствор ($\varepsilon_{\text{SiO}_2}$) по уравнению (5): 1 – 0,95; 2 – 0,9; 3 – 0,85; 4 – 0,8

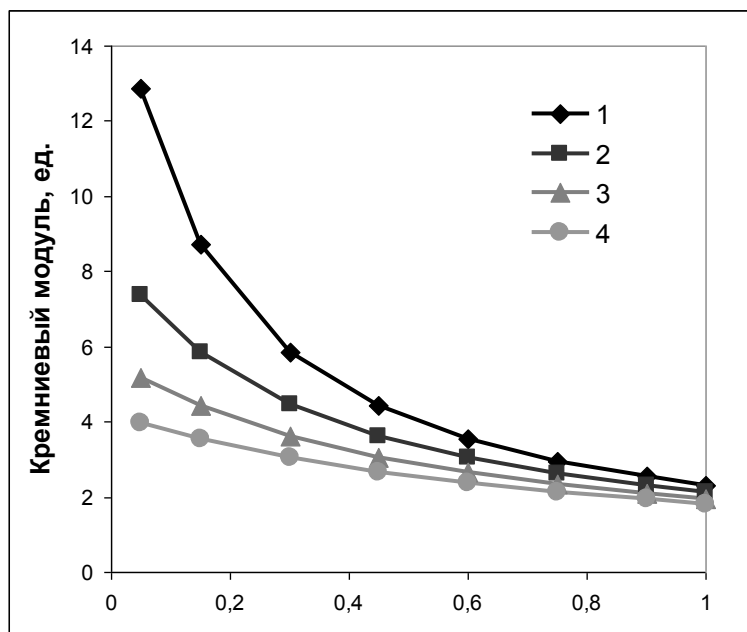


Рисунок 2.3 – Расчётный кремниевый модуль (μ_{Si})_{вал} продуктов термохимической обработки каолина по уравнению (7) в зависимости от степени его муллитизации для показателя извлечения SiO_2 в раствор (ϵ_{SiO_2}) по уравнению (5): 1 – 0,95; 2 – 0,9; 3 – 0,85; 4 – 0,8

Так как в отечественных бокситах минералы группы хлорита представлены преимущественно единственным минеральным видом – шамозитом, то поведение именно этого минерала заслуживает наибольшего внимания. Для исследования были отобраны шесть проб шамозита Курской магнитной аномалии, представляющих собой наиболее чистую разновидность этого минерала, что подтверждают результаты выполненных фазовых исследований методом рентгеновской дифрактометрии и кристаллооптического анализа. В то же время проба содержит незначительное количество сопутствующих минералов (каолинита, гематита и сидерита), генетически связанных с образованием шамозита при формировании коры выветривания под воздействием экзогенных факторов, вызывающих разрушение изверженных горных пород. Примерный состав шамозита может быть представлен следующей формулой $(Fe^{2+}, Fe^{3+})_3 \cdot [AlSi_3O_{10}] \cdot (OH)_2 \cdot \{(Fe, Mg)_3(O, OH)_6\}$, что позволяет говорить о непостоянстве его химического состава и выделении ряда минералов группы шамозита. Химический состав изученных проб приведён в таблице 2.1, что в полной мере подтверждает непостоянство состава природного шамозита в отношении содержания кристаллических модификаций и железа с различной степенью окисленности.

Таблица 2.1 – Химический состав проб шамозита Курской магнитной аномалии, отличающихся степенью окисленности железа

№	Содержание, % _(масс.)							Степень окисленности $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}_{\text{общ}}$	Отношение модификаций О/М**
	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	FeO	R_2O^*	TiO_2	ППП		
1	31,75	26,00	14,65	8,43	0,25	1,96	15,58	0,61	2,00
2	21,70	12,53	31,53	24,17	0,15	1,02	10,08	0,54	2,00
3	18,26	15,30	28,03	29,61	0,16	1,19	8,08	0,46	1,75
4	19,17	18,32	24,18	27,70	0,32	1,19	7,24	0,44	4,00
5	23,72	22,40	17,26	23,30	0,20	0,61	10,52	0,40	9,00
6	37,74	20,20	7,09	24,01	1,05	1,86	9,10	0,21	3,00

* $\text{R}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$; ** (О/М) – долевое соотношение в пробе модификаций шамозита различной сингонии - ортогональная/моноклинная отношение в пробе шамозита ортогональной сингонии к моноклинной

При термическом исследовании пробы шамозита в бескислородной среде, при скорости нагрева образца 10 град. в минуту, на кривой DTG было зафиксировано четыре тепловых эффекта, среди которых два сопровождались значительной потерей массы (рисунок. 2.4), первый из которых можно связать с удалением адсорбционной воды, сопровождающийся изменением массы на 4,70 %.

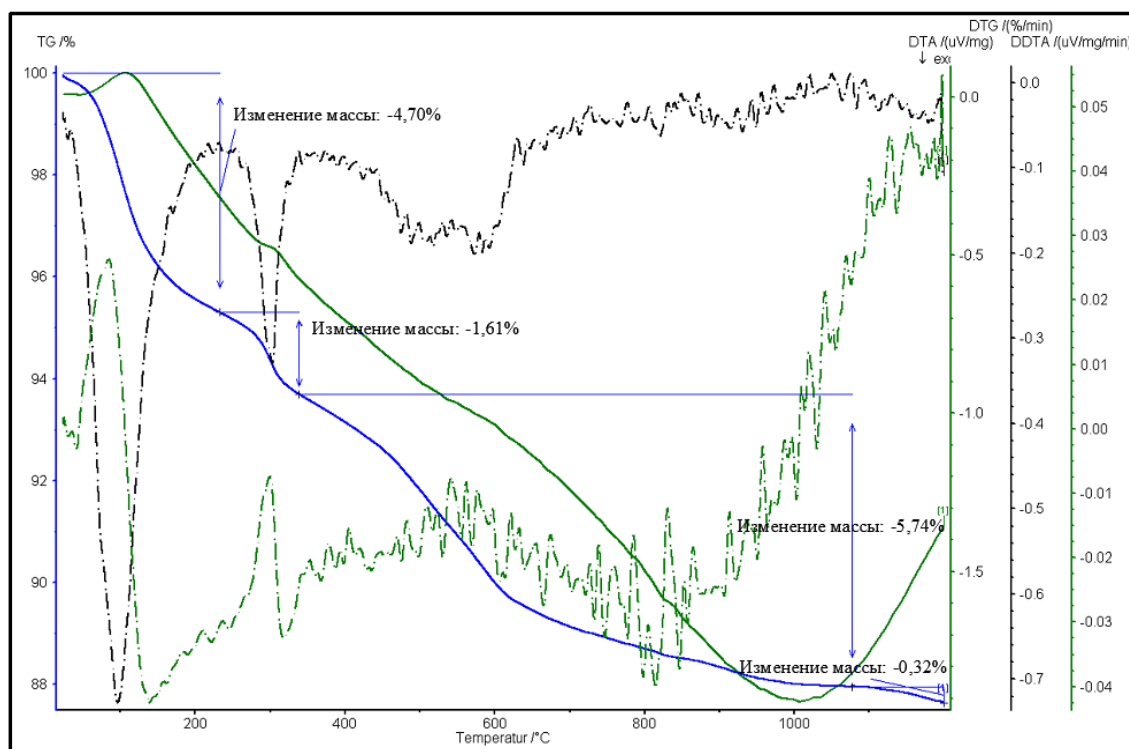
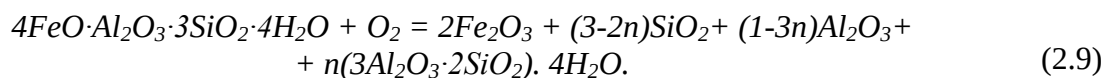


Рисунок 2.4 – Результаты термического анализа пробы шамозита (аналитик – Николаева Е.С., кафедра ИДГ, Горный университет)

В интервале температур 233-338 °С фиксируется второй эндотермический эффект, характеризующийся потерей химически связанной воды (изменение массы – 1,61 %). В интервале температур от 338 до 1200 °С наблюдаются небольшие эндо- и экзотермические эффекты, связанные с процессом дегидроксилирования и сопровождающиеся потерей 5,74 % массы, а при нагревании свыше 1077 °С наблюдаются эндо- и экзотермические эффекты (изменение массы 0,32 %), связанные преимущественно с процессом кристаллизации гематита и кварца, что подтверждается результатами рентгенодифракционного анализа. Это позволяет предложить следующую упрощённую стехиометрию процесса термического разложения шамозита (уравнение 2.9) для различной степени муллитизации продуктов:



Тогда термохимические превращения шамозита можно проиллюстрировать схемой, приведённой на рисунке 2.5.

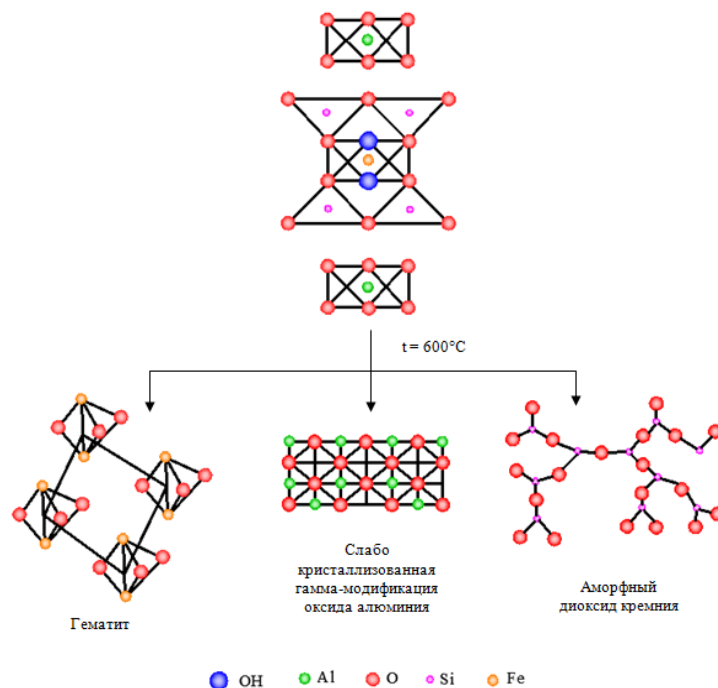


Рисунок 2.5 – Схема фазовых превращений шамозита в процессе термической обработки

С учётом стехиометрии (2.9) по аналогии с уравнениями (2.7, 2.8), расчётные уравнения для определения кремниевого модуля продуктов термохимической обработки шамозита имеют следующий вид (2.10), (2.11), а выполненные расчёты также подтверждают возможность заметного улучшения качества продуктов переработки шамозита и повышения их кремниевого модуля по отношению к исходной величине, составляющей 0,57 ед.:

$$(\mu_{Si})_{акт}^{III} = 0,85(1 - 3n)/(3 - 2n)(1 - \varepsilon_{SiO_2}), \quad (2.10)$$

$$(\mu_{Si})_{вал}^{III} = 0,85/ [(1,5 - \varepsilon_{SiO_2} (1,5 - n))]. \quad (2.11)$$

Оценка активности продуктов термообработки шамозита выполнялась по их поведению в стандартном химическом процессе, включающем щелочную обработку при температуре 95 °С, приводящую к образованию синтетического гидроалюмосиликата натрия (ГАСН) со следующей стехиометрией $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2,4SiO_2$. Тогда в зависимости от активности продуктов термического разложения можно ожидать изменение соотношения Na_2O/SiO_2 в твёрдых продуктах от минимальных значений при низкой активности компонентов в отношении образования ГАСН до максимальных величин, отвечающих его стехиометрии при $Na_2O/SiO_2 = 0,42$. На рисунке 2.6 приведены результаты стандартной щелочной обработки четырёх проб шамозита с различной степенью окисленности в исходном состоянии и после термической обработки при температуре 600 °С.

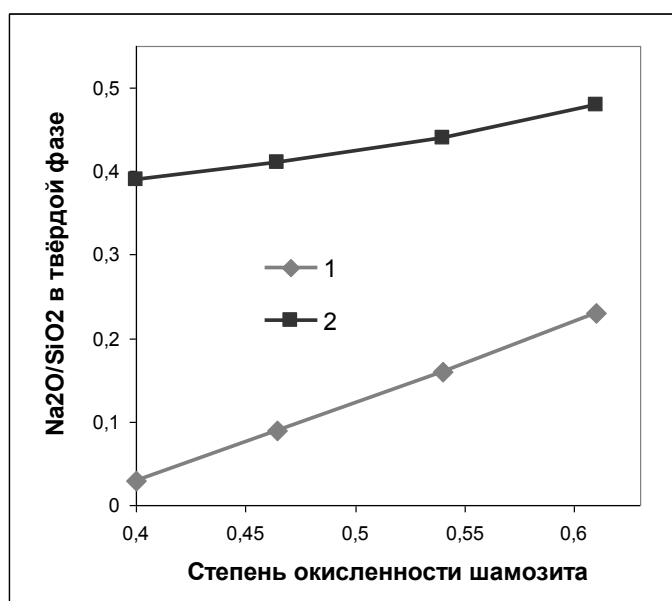


Рисунок 2.6 – Результаты экспериментальной оценки активности природных и термоактивированных проб шамозита по степени образования ГАСН в стандартном гидрохимическом процессе: 1 – природный шамозит; 2 – шамозит, прошедший обработку при температуре 600 °С

Эти результаты убедительно показывают низкую химическую активность природного шамозита в отношении образования ГАСН в указанных условиях и существенную активность этих же образцов после термообработки. При этом можно установить заметное влияние на активность шамозита, такой минералогической характеристики, как степень окисленности железа.

Многостадийность процессов термического разложения шамозита и каолинита, позволяет обеспечить различие в химической активности продуктов их термообработки, что создаёт необходимые предпосылки для селективного извлечения кремнезёма в раствор и повышения кремниевого модуля продуктов до приемлемых значений для производства глинозёма щелочными способами [88].

2.3 Роль термической активации при получении глинозема из низкокачественных бокситов

Роль термической активации низкокачественного алюминийсодержащего сырья изучалась на примере бокситов Вежаю-Ворыквинского месторождения [71], характеризующимися повышенным содержанием железа и $\mu_{Si} = 3-6$. Минеральный состав представлен бемитом, каолинитом, шамозитом и гематитом (Приложение 1). Такие бокситы не могут быть переработаны наиболее простым способом Байера без предварительного обогащения.

Как уже было отмечено ранее, основной принцип термического воздействия на алюминийсодержащее сырье заключается в необратимом изменении его структуры, переводе в неравновесную полиморфную модификацию, фиксацию неравновесного фазового состава, возникновению термических напряжений, обусловленных изменением объема при полиморфных и других превращениях.

Снижение прочности связей в кристаллической решетке, имеющей дефекты, приводит к уменьшению энергии активации на величину $\Delta E_{def.}$ и увеличению константы скорости реакции $K_{def.}$ по уравнению (2.12):

$$K_{def.} = K_{идеал.} \cdot e^{\Delta E_{ref.}/RT} \quad (2.12)$$

Целесообразность использования термической активации бокситового сырья, в частности, высококремнистых бокситов для интенсификации процесса обескремнивания и повышения извлечения диоксида кремния в щелочной раствор проверялось в следующем эксперименте. В качестве объекта исследования были выбраны бокситы следующего химического состава, % масс.: $Al_2O_3 - 41,00$; $SiO_2 - 10,35$; $Fe_2O_3 - 29,60$; $FeO - 7,40$; П.П.П. – 11,65. Образцы для исследований измельчались до крупности минус 0,147 мм.

В одном случае изучаемые образцы подвергались термической активации на установке, состоящей из электропечи с силитовыми нагревателями и программного регулятора температуры, который позволял осуществлять подъем, стабилизацию и снижение температуры по установленному графику. В нашем случае скорость нагрева и скорость охлаждения после достижения температуры 1000 °C составляли 10 °C/мин. Отклонение точности стабилизации воспроизведения заданного температурного режима не превышало 2 %. В другом случае, для сравнения, боксит обескремнивался щелочным раствором без предварительного обжига.

Изучение процесса обескремнивания бокситов щелочными растворами 150 г/дм³ Na_2O_k и соотношением Ж:Т = 10:1 проводилось во фторопластовой реторте, обогреваемой водяным термостатом и снабженной трехлопастной нормализованной мешалкой. Частота вращения

перемешивающего устройства обеспечивала режим развитой турбулентности, который определялся по значению центробежного критерия Рейнольдса.

Отобранная в кювету проба горячей пульпы помещалась в лабораторную центрифугу, где происходило разделение жидкой и твердой фаз. Из кюветы отбиралась аликвотная часть жидкой фазы на анализ, а твердая фаза в кювете промывалась декантацией, сушилась и анализировалась с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра XRF-1800 («Shimadzu», Япония).

По результатам исследований были построены кинетические зависимости степени извлечения (α) диоксида кремния в раствор в долях ед. (формула (2.13)) от продолжительности при различных температурах процесса обескремнивания (рисунок 2.7). α диоксида кремния в раствор определялась по его количеству в боксите и полученном концентрате по формуле:

$$\alpha = 1 - \frac{Fe_2O_{2(бок.)} \cdot SiO_{2(кон.)}}{Fe_2O_{2(кон.)} \cdot SiO_{2(бок.)}}, \quad (2.13)$$

где $Fe_2O_{3(бок.)}$, $SiO_{2(бок.)}$, $Fe_2O_{3(кон.)}$, $SiO_{2(кон.)}$ соответственно, содержание оксида железа, диоксида кремния в боксите и концентрате, % масс.

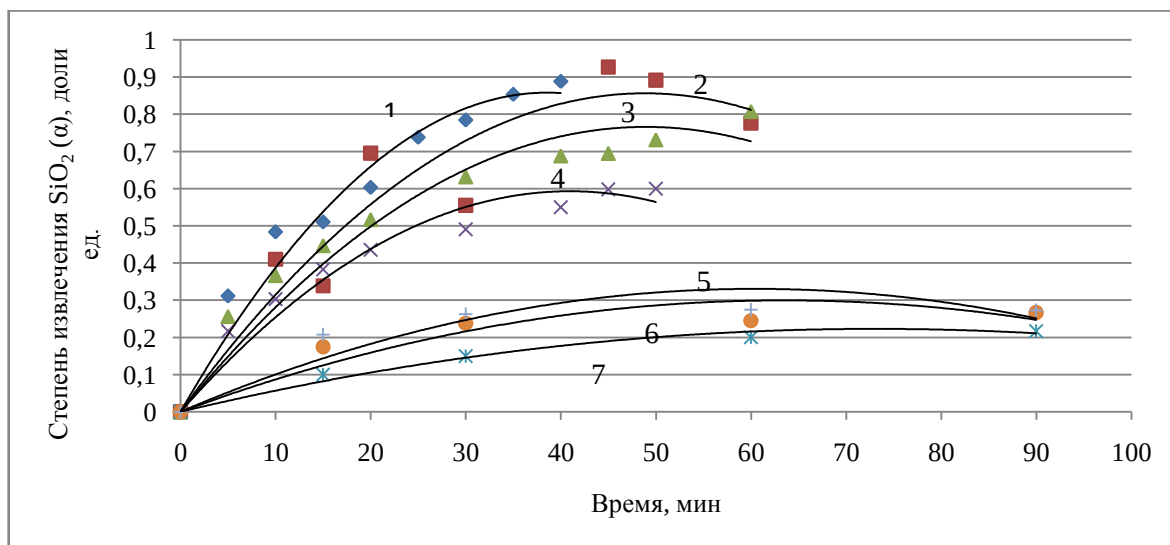


Рисунок 2.7 – Зависимость степени извлечения SiO_2 от продолжительности обескремнивания с применением термоактивации для температур: 1 – 95, 2 – 85, 3 – 75, 4 – 65 °C и без термоактивации для температур: 5 – 90, 6 – 80, 7 – 70 °C

На основании ранее изложенной информации термическая активация действительно приводит к возрастанию скорости протекания процесса обескремнивания (рисунок 2.8).

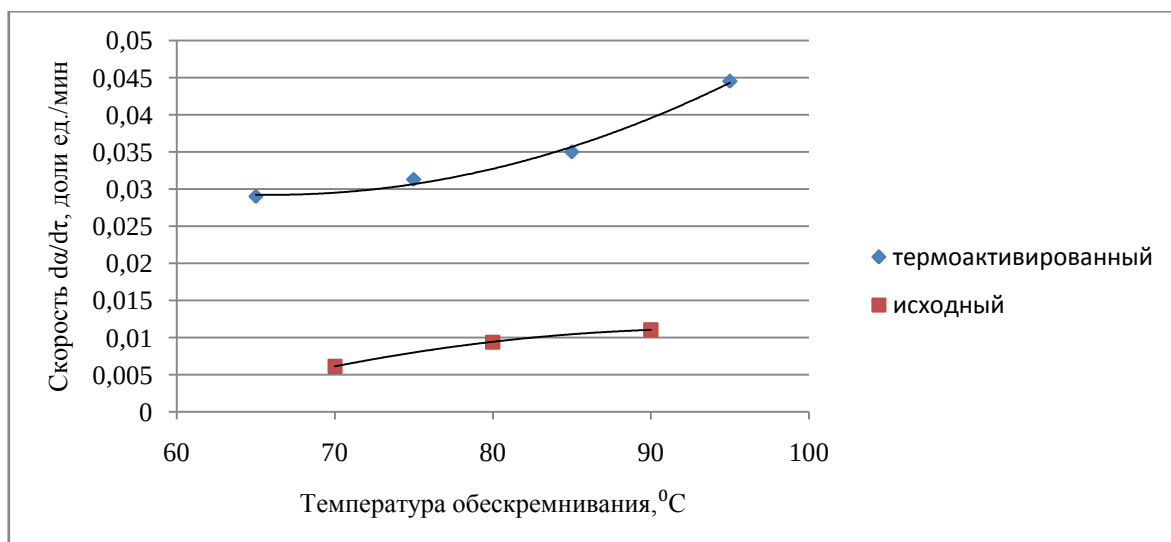


Рисунок 2.8 – Влияние термоактивации бокситов на скорость протекания процесса обескремнивания

Анализ полученной графической зависимости показал целесообразность применения термической активации образцов исходных бокситов, предшествующей их обескремниванию. Первоначально (рисунок 2.7) наблюдается увеличение α для всех взятых температур. Однако, после 60 мин проведения эксперимента для исходного боксита и 30-40 мин для термоактивированного боксита происходит снижение данного параметра, что может быть объяснено протеканием вторичных процессов, а именно образованием пленки гидроалюмосиликата натрия (ГАСН) $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1,7SiO_2 \cdot nH_2O$ на частицах обрабатываемого щелочью боксита, что оказывает тормозящее влияние и говорит о внутреннем диффузионном характере лимитирующей стадии процесса.

Для оценки возможности образования экранирующей оболочки можно воспользоваться критерием Пиллинга-Бедвордса ($K_{П-Б}$) [33]. При обескремнивании исходного боксита образующийся ГАСН может экранировать каолинит и шамозит. Для каолинита $K_{П-Б} > 1$, что говорит о возможном образовании плотной оболочки и, следовательно, протекании процесса во внутренней диффузионной области. Для шамозита $K_{П-Б} < 1$, что не позволяет сделать вывод о возможном образовании плотной оболочки.

Известно, что по величине энергии активации ($E_{акт.}$) можно судить о характере лимитирующей стадии: при $E_{акт.} = 40-300$ кДж/моль – кинетическая область, при $E_{акт.} = 20-40$ кДж/моль – смешанная область, при $E < 20$ кДж/моль – взаимодействие лимитируется диффузией. На основании полученных кинетических зависимостей извлечения SiO_2 в раствор (рисунки 2.7, 2.8) были рассчитаны кажущиеся энергии активации (рисунки 2.9, 2.10).

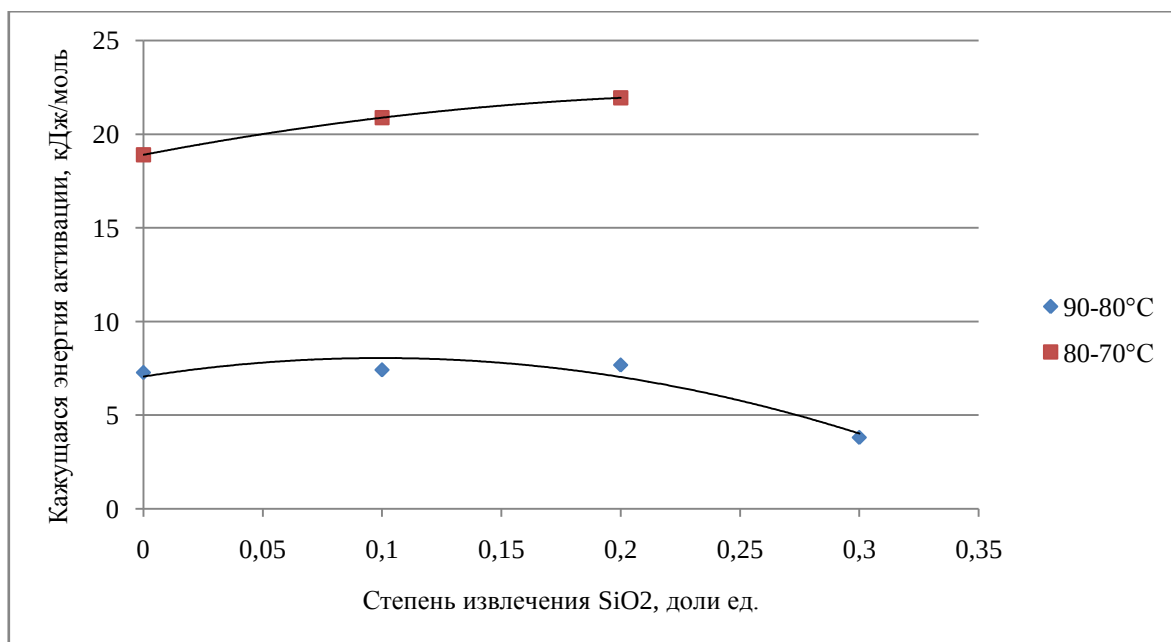


Рисунок 2.9 – Изменение кажущейся энергии активации для различных температурных интервалов и степени извлечения для исходного боксита

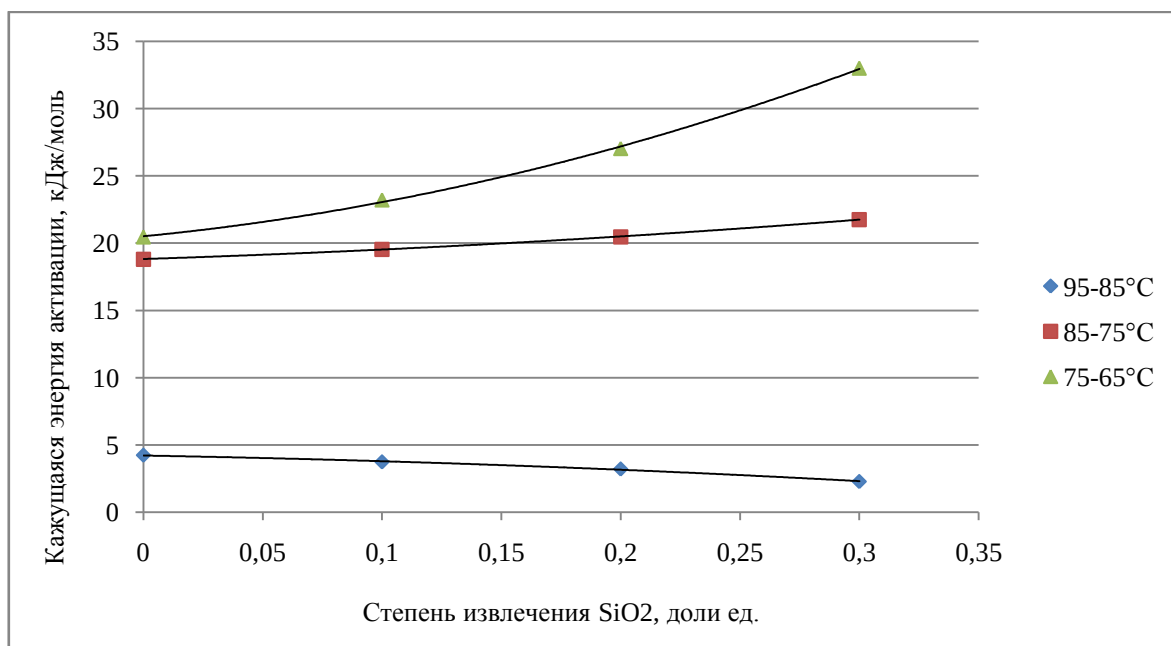


Рисунок 2.10 – Изменение кажущейся энергии активации для различных температурных интервалов и степени извлечения для термоактивированного боксита

Согласно рисункам 2.9 и 2.10 можно сделать вывод, что для высоких температур проведения обескремнивания (80-95 °С), независимо от проведения или отсутствия термической активации лимитирующей стадией, является диффузия. С понижением температуры, начиная с 80 °С, наблюдается смещение лимитирующей стадии из диффузионной области в переходную. При изменении степени прореагировавшего диоксида кремния (до 0,3 долей ед.) для высокотемпературной области наблюдается интенсивное взаимодействие, что

влечет за собой образование ГАСН и, как следствие, «затормаживание» процесса, которое в свою очередь подтверждается снижением энергии активации. Противоположную картину можно видеть в температурном интервале 80-95 °С, где наблюдается тенденция смещения лимитирующей стадии из диффузионной области в переходную. В отличие от высокотемпературной области, где интенсифицируется процесс образования ГАСН, происходит затормаживание процесса обескремнивания. В области более низких температур, в результате образования более пористой структуры, процесс торможения имеет меньшее действие, а с увеличением степени прореагировавшего диоксида кремния процесс смещается в сторону кинетической области.

2.4 Роль оксида кальция при выщелачивании бокситового концентрата, полученного после термической активации бокситового сырья

Применение кальциевых соединений в качестве активирующих добавок известно давно. Так, например, в 1933 г. впервые советским учеными Моноевым, Цырлиной и Лосевым было установлено, что добавка извести интенсифицирует процесс растворения гидроксида алюминия при автоклавном выщелачивании диаспоровых и диаспор-бемитовых бокситов. До этого такие бокситы считались непригодными для переработки по способу Байера. Поскольку примеси CaCO_3 и FeCO_3 в боксите разлагаются при варке крепкими щелочами с образованием соответствующих гидроокисей, извести добавляют меньше. Оптимальная дозировка ее составляет обычно 3-4 % от веса боксита и определяется опытом, так как зависит от многих параметров (вида и состава боксита, наличия примесей, условий варки и тд) [43].

М.Н. Смирнов исследовал активизирующие действия на выщелачивание диаспоровых бокситов при температуре 205°С следующих соединений: CaO , CaCO_3 , $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaF_2 , $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CaSO_4 , CaSiO_3 , CaTiO_3 . Все перечисленные соединения, кроме последнего, обеспечили извлечение Al_2O_3 в диапазоне 81-90 %, при введении в шихту на выщелачивание CaTiO_3 выход Al_2O_3 составил 5 %. Положительный эффект от введения кальциевых соединений на степень разложения диаспоровых бокситов можно объяснить образованием промежуточного монокальциевого алюмината, который при взаимодействии со щелочными растворами, разлагается с образованием $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и алюмината натрия. Несмотря на это, повышенные дозировки извести приводят к образованию По данным Н.И. Еремина, добавка $\text{Ca}(\text{OH})_2$ также уменьшает образование трехкальциевого гидрограната, тем самым вызывая снижение степени извлечения оксида алюминия в раствор.

В работах Н.И. Еремина приводятся данные об уменьшении образования экранирующих пленок гидроалюмосиликата натрия на бемите и диаспоре при добавлении гидроксида кальция

за счет образования соединения типа гидрограната с формулой $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot mSiO_2 \cdot nH_2O$ ($m = 0,41,0$; $n = 5,2-4,0$), который осаждается преимущественно на частичках трехкальциевого гидроалюмината, а не на диаспоре и бемите.

В результате исследований В.И. Паукера было показано положительное влияние 15 % добавки извести при автоклавном выщелачивании шамозит-гематит-бемитовых бокситов месторождений Среднего Тимана. Анализ красных шламов показал, что в составе присутствуют алюможелезистые гидрогранаты, что говорит о сокращении потерь оксида алюминия. Помимо этого, образование данного типа гидрограната (вместо ГАСН) уменьшает потери щелочи с красным шламом.

Ввиду меньшей растворимости в алюминатных растворах кальциевых силикатных соединений, чем щелочных, а также больших запасов известняка, окись кальция, зарекомендовала себя как наиболее эффективная обескремнивающая добавка. Механизм процесса обескремнивания алюминатных растворов при добавлении окиси кальция происходит по следующей схеме: за счет взаимодействия окиси кальция с алюминатными растворами, содержащими некоторое количество соды, первоначально образуется кальцит $CaCO_3$, а затем трехкальциевый гидроалюминат $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ (условно обозначаемый C_3AH_6), скорость кристаллизации которого меньше скорости кристаллизации кальцита, что подтвердилось при изучении состава и микроструктуры выделяемых при обескремнивании твердых фаз [62].

В качестве альтернативной методики может быть использована карбоалюминатная технология обескремнивания. В работе [73] приведены результаты промышленных испытаний технологии сверхглубокого обескремнивания алюминатных растворов при дробной дозировке гидрокарбоалюмината кальция $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0,5CO_2 \cdot 11 H_2O$, показывающие возможность повышения кремниевого модуля раствора на 36,2 % без увеличения расхода извести. Принципиальное различие в механизме взаимодействия извести и гидрокарбоалюминатов кальция (ГКАК) с алюминатным раствором указано в работе [68]. Применение извести отличается опережающим образованием обескремнивающего агента $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ по отношению к скорости кристаллизации SiO_2 в составе твердых растворов- гидрогранатов кальция $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot (6-2n) H_2O$ ($C_3AS_nH_{6-2n}$). Действительно, C_3AH_6 образуется в первые 2-5 мин взаимодействия извести с алюминатным раствором, при этом весь кремнезем остается в растворе. Затем идет процесс довольно медленно (2-3 ч) насыщения C_3AH_6 кремнеземом. В этом случае механизм обескремнивания сводится к диффузии кремнекислородных ионов в сформировавшуюся кристаллическую решетку C_3AH_6 с последующей обменной реакцией (2.10):



При взаимодействии ГКАК с неочищенным алюминатным раствором протекают два параллельных процесса с соизмеримыми скоростями:

1. Растворение ГКАК и кристаллизация из раствора C_3AH_6 .
2. Обескремнивание по реакции изоморфного обмена $4(OH)^- \leftrightarrow [SiO_2]^{4-}$ с образованием гидрогидратов кальция.

Рассмотренный механизм обескремнивания а основе ГКАК, несмотря на свою привлекательность, имеет ряд уязвимых моментов, связанных с его много стадийностью, что может провоцировать разнообразные кинетические несоответствия. Классическим примером такой проблемы может являться гомогенное зарадышеобразование C_3AH_6 , связанное с его кристаллизацией из раствора, по сути, являющегося донором ионов кальция в раствор [14].

По одному из вариантов, разработанному в Горном университете было рассмотрено обескремнивающего влияния извести, в качестве наиболее рациональной активизирующей добавки при автоклавном выщелачивании диаспоровых и диаспор-бемитовых бокситов, с последующим доизвлечением глинозема из красного шлама [65].

Процесс выщелачивания рассматривался в рамках технологии переработки низкокачественного алюминийсодержащего сырья термохимия-Байер, заключающейся в предварительной термической активации исходного сырья, выщелачивании огарка и последующей его переработкой способом Байера.

Для исследований был взят термоактивированный при 1000 °С боксит Вежаю-Ворыквинского месторождения с $\mu_{Si}=2,9$, на котором была подготовлена партия бокситового концентрата следующего состава, %: 74,3 – Al_2O_3 ; 6,4 – SiO_2 ; 5,8 – Fe_2O_3 ; 3,8 – TiO_2 ; 1,5 – CaO ; 0,1 – Cr_2O_3 ; 4,98 – ППП и с кремниевый модулем 11,6. Фазовый состав термоактивированного боксита и концентрата, полученного на его основе приведены на рисунке 2.11:

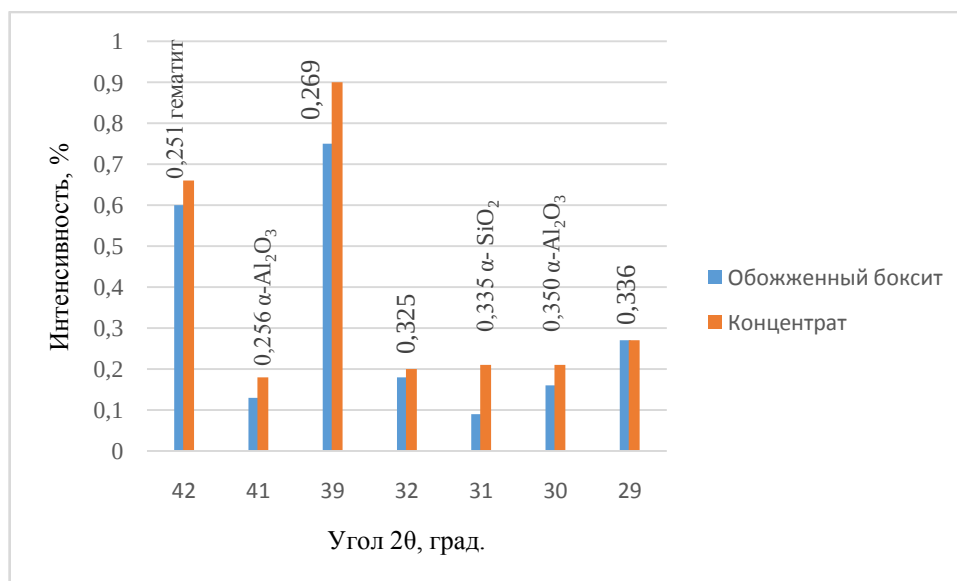


Рисунок 2.11 – Расшифровка дифрактограмм состава обожженного боксита и концентрата

Далее для определения вскрываемости полученного продукта на стадии выщелачивания, которое проводилось при температуре 240 °С в автоклавах из нержавеющей стали, вращающихся "через голову" в воздушном термостате, обратным алюминатным раствором $Na_2O_{\text{к}}$ концентрацией 250 г/дм³ и каустическим модулем ($\alpha_{\text{к}}$) =3,5, полученную бокситовую пульпу разделяли методом фильтрации на жидкую и твердую фазы. Твердая фаза, после промывки горячей водой, подвергалась полному силикатному анализу и определению степени извлечения оксида алюминия, которая характеризуется количеством оксида алюминия, перешедшего из исходного боксита в алюминатный раствор после гидрометаллургической переработки.

Степень извлечения Al_2O_3 по твердой фазе (γ) возможно рассчитать по формуле (2.14):

$$\gamma = \left[1 - \frac{Fe_2O_3_{\text{б.к.}} \cdot Al_2O_3_{\text{к.ш.}}}{Fe_2O_3_{\text{к.ш.}} \cdot Al_2O_3_{\text{б.к.}}} \right], \quad (2.14)$$

где Fe_2O_3 и Al_2O_3 – процентное содержание в красном шламе (к.ш.) и бокситовом концентрате (б.к.), %.

Определить извлечение по жидкой фазе можно с помощью следующей формулы (2.15):

$$\gamma = \left[\frac{V \cdot 10^{-3} \cdot (Al_2O_3_{\text{а.р.}} - Al_2O_3_{\text{о.р.}})}{m \cdot Al_2O_3_{\text{б.к.}}} \right] \quad (2.15)$$

где V – объем алюминатного раствора, использованный для выщелачивания навески боксита массой m , мл; Al_2O_3 – содержание оксида алюминия в алюминатном (а.р.) и обратном (о.р.) растворах, г/дм³; m – масса навески бокситового концентрата, г.

На рисунке 2.12 представлена графическая зависимость степени извлечения оксида алюминия от дозировки оксида кальция на стадии байеровского выщелачивания.

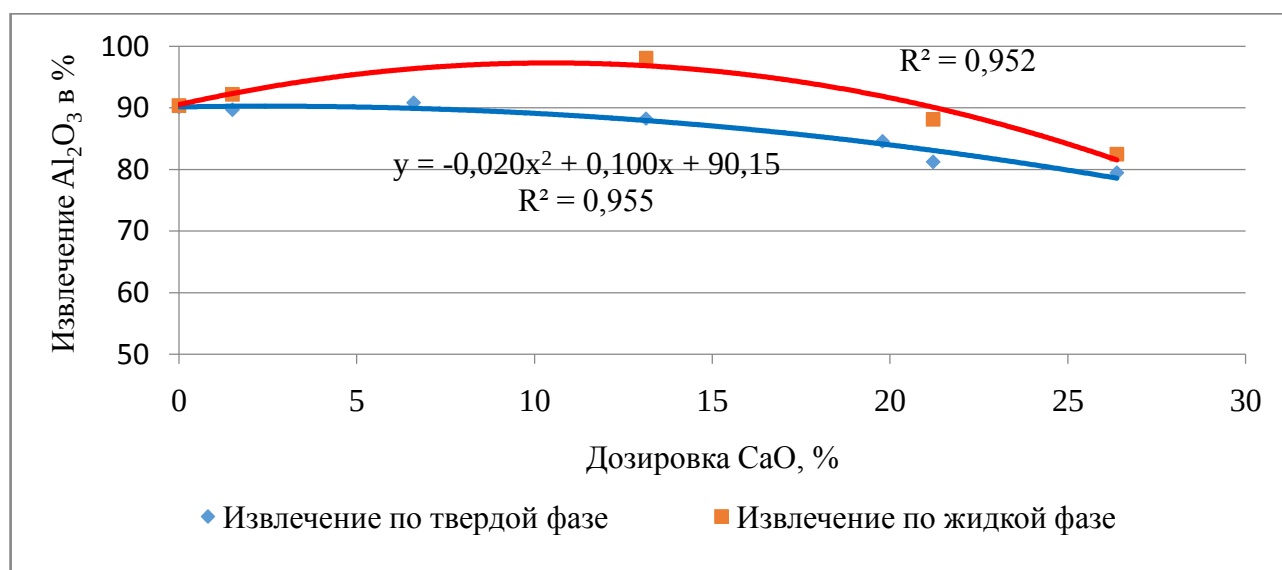


Рисунок 2.12 – Извлечение Al_2O_3 (%) по твердой и жидкой фазе в зависимости от дозировки CaO

Проведенными исследованиями было определено влияние дозировки оксида кальция в диапазоне 0-2,5 % на основные показатели автоклавного выщелачивания (рисунок 2.13).

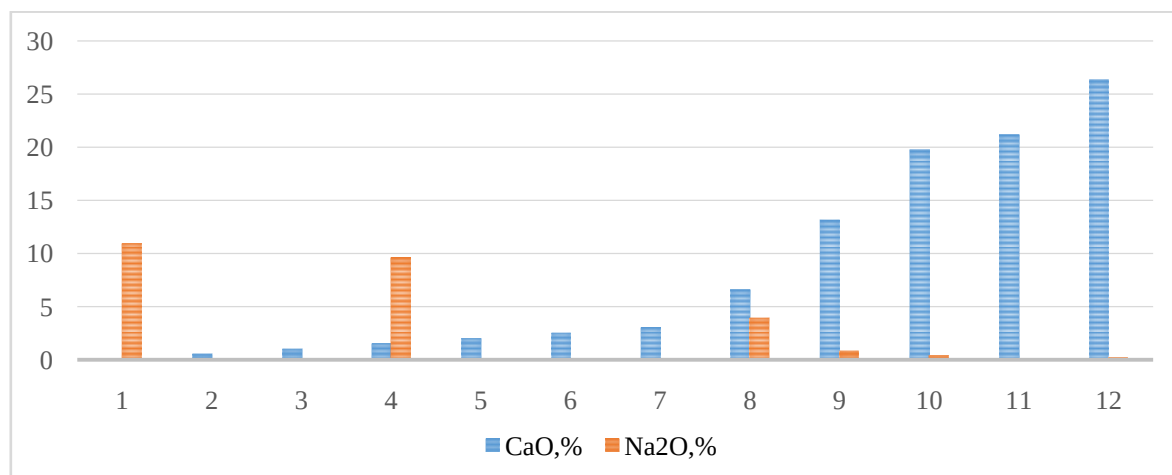


Рисунок 2.13 – Влияние дозировки CaO на потери Na_2O с красным шламом

Было установлено, что по мере увеличения дозировки CaO снижается не только содержание щелочи в красном шламе, но и извлечение глинозема из концентрата в раствор.

Из уравнения регрессии нашли значение дозировки оксида кальция, которое составило 2,5 % от навески бокситового концентрата, при этом извлечение оксида алюминия из бокситового концентрата в алюминатный раствор составило 90,28 % (или 98,80 % от теоретически возможного извлечения).

Красные шламы подвергались рентгеноструктурному анализу с использованием отфильтрованного излучения меди. На дифрактограммах красного шлама (пробы 1, 2), полученного при выщелачивании бокситового концентрата без добавления оксида кальция, большое количество рефлексов слабой и средней интенсивности (рисунок 2.14).

Расчет межплоскостных расстояний данных рефлексов показал, что в пробах присутствуют гидроалюмосиликат натрия, представленный в виде содалита и канкринита. Количественное соотношение определяется интенсивностью рефлексов, для содалитового ГАСН – 0,630 нм, для канкринитового – 0,470; 0,323 нм. Также, в пробах определено незначительное количество гематита (0,269 и 0,184 нм).

В пробе 3, которая соответствует дозировке CaO – 0,5 % состав красного шлама приобретает более сложную структуру: гидроалюмосиликаты типа канкринита и значительно большее количество типа содалита. При этом исчезает рефлекс гематита. Появляется новая фаза типа гидросиликата кальция (образование гидрогранатов). Присутствие α -модификации двухкальциевого силиката объясняет высокую интенсивность рефлексов 0,278 и 0,265 нм. Основной фазой остается содалитовый гидроалюмосиликат.

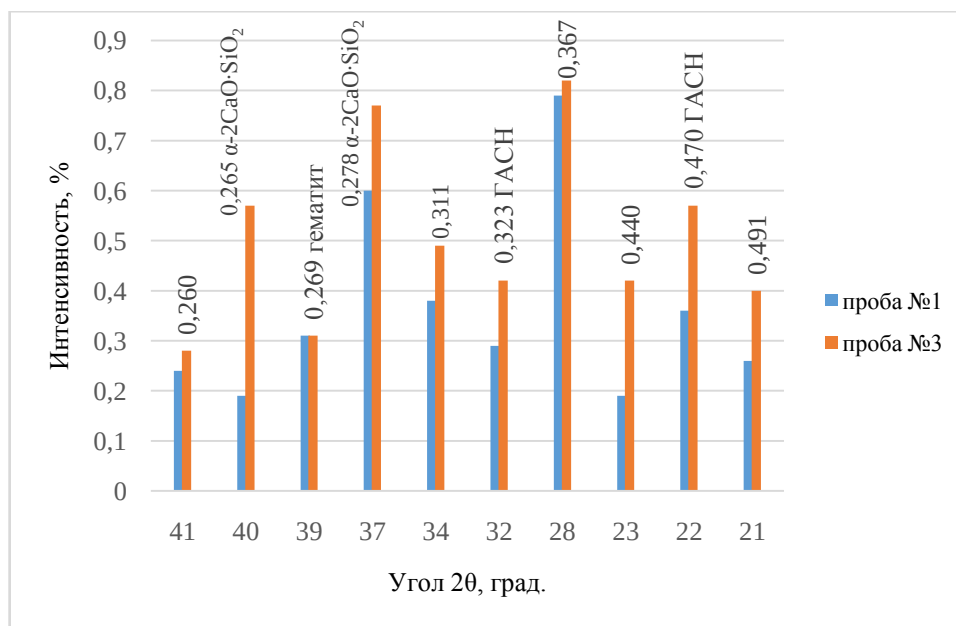


Рисунок 2.14 – Расшифровка дифрактограмм состава красных шламов, полученных при выщелачивании бокситового концентрата без добавления CaO (проба № 1) и с добавлением 0,5 % CaO (проба № 3)

В пробе 4, соответствующей добавке CaO - 1,0 %, основной фазой является содалитовый гидроалюмосиликат, однако канкринитовый тип гидроалюмосиликата также присутствует. В виде очень слабых и размытых рефлексов появляется гидрогранат.

Далее были проведены исследования при постепенном увеличении дозировки оксида кальция (таблица 2.2.):

Таблица 2.2 – Количество вводимой добавки оксида кальция для опытов 5-13

Пробы №	5	6	7	8	9	10	11	12	13
CaO , %:	1,50	2,00	2,50	3,00	6,60	13,13	19,79	21,21	26,38

Увеличение дозировки оксида кальция в интервале от 1,5 до 26,4 % способствовало увеличению количества гидрограната, при одновременном совершенствовании его структуры. В пробе № 9 содержатся: гидрогранат, ГАСН типа содалита и исчезающий ГАСН типа канкринита. Начиная с дозировки оксида кальция более 13 % получают свое развитие хорошо окристаллизованный гидрогранат ($a=1,244$ нм) и Na-Ca гидроалюмосиликат ($a=1,138$ нм) (рисунок 2.15).

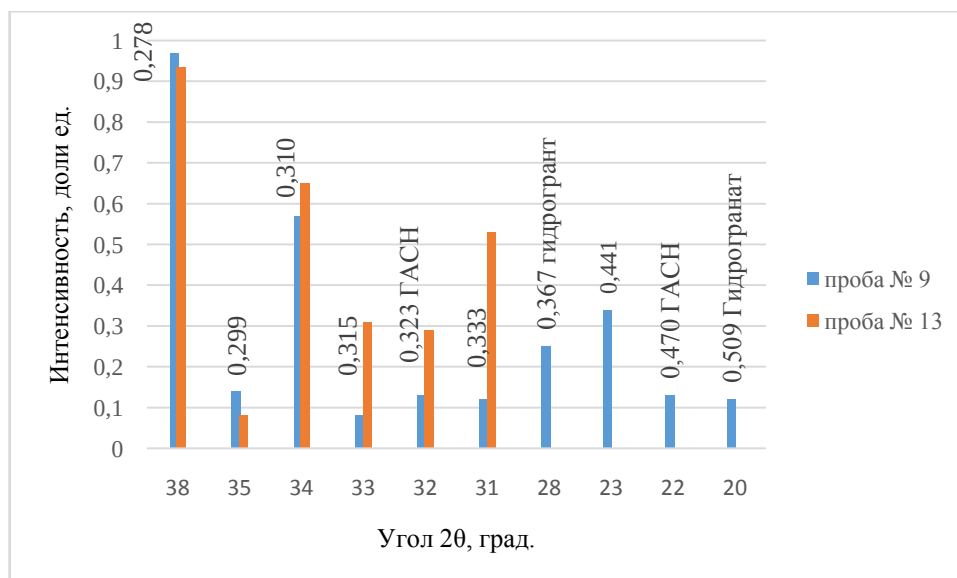


Рисунок 2.15 –Расшифровка дифрактограмм состава красных шламов, полученных при выщелачивании бокситового концентрата с добавлением: 6,6 % CaO (опыт №9) и 26,38 % CaO (опыт №13).

Для возможного доизвлечения глинозема из красного шлама было проведено их выщелачивание при температуре 95 °С раствором Na_2O_{ye} с концентрацией 50 г/дм³ (при Ж:Т=5:1). В результате выход Al_2O_3 составил 25-29 % Al_2O_3 от содержания его в красном шламе, что соответствует 5-6 % от содержания в бокситовом концентрате. Также, в результате выщелачивания удалось частично перевести карбонатную щелочь в каустическую.

Аналогичные исследования проводились на бокситах Ухтинского месторождения. После обжига боксита при 975°С, был наработан концентрат следующего состава, %: 1,03 – ППП; 52,94 – Al_2O_3 ; 2,38 – SiO_2 ; 33,37 – Fe_2O_3 ; 0,47 – CaO ; 3,50 – TiO_2 ; 0,03 – Na_2O и μ_{Si} =22,2. Выщелачивание концентрата проводилось обратным раствором (α_k =3,5) в течение 2 ч при температуре 240°С с различными добавками оксида кальция (рисунок 2.16).

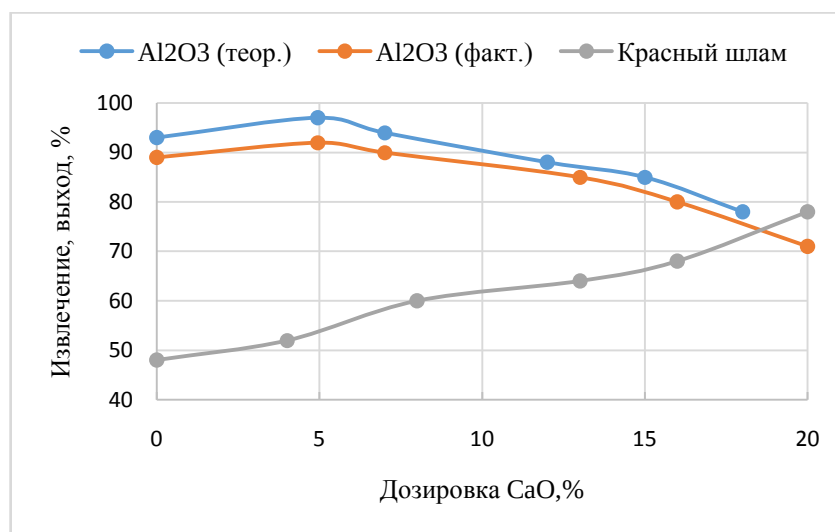


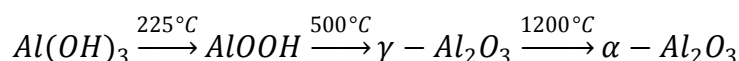
Рисунок 2.16–Влияние дозировки извести на извлечение Al_2O_3 и выход красного шлама

Экспериментальные данные наглядно показали зависимость изменения извлечения оксида алюминия при увеличении дозировки оксида кальция, а также увеличение выхода красного шлама.

2.5 Планирование экспериментов при проведении термической активации бокситов в способе «термохимия-Байер»

При проведении термической активации бокситов следует учитывать множество факторов, среди которых к основополагающим можно отнести исходный состав бокситов, условия обжига, наличие технологически вредных примесей. Исходный состав бокситов во многом определяет поведение материала при обжиге, а именно те фазовые превращения характерные для бокситообразующих минералов определенных месторождений. Хорошо известно, что наиболее распространенными глиноземсодержащими минералами алюминийсодержащего сырья являются корунд, диаспор, бемит, гиббсит, структурные превращения которых при термической активации определяют условия дальнейшего передела бокситов при получении глинозема. Общепринято считать, что при гидрохимических процессах корунд (α - Al_2O_3) инертен. Однако, плохо окристаллизованный (рентгеноаморфный) корунд растворяется в щелочных растворах.

В упрощённом варианте фазовый переход гидроксида алюминия в оксид алюминия можно представить по следующей схеме [53]:



Как уже было отмечено ранее, одной из отличительных характеристик способа «термохимия-Байер» является перевод гидроксида алюминия в гамма-модификацию, обладающую свойством ограниченной растворимости в щелочных растворах при низких температурах (не автоклавные условия). Хорошо окристаллизованная альфа-модификация оксида алюминия (корунд) представляет собой термодинамически устойчивое соединение, практически полностью инертное к щелочам.

На степень перехода γ - Al_2O_3 в α - Al_2O_3 оказывает влияние не только температурный режим, но и также наличие примесей в составе боксита, что наглядно показывает эксперимент, проведенный при термической обработке чистого гидроксида алюминия и боксита Вежаю-Ворыквинского месторождения (рисунок 2.17). При одной и той же температуре степень перехода γ -модификации оксида алюминия в α -модификацию существенно отличается. Это

говорит об определяющем влиянии бокситообразующих минералов на процесс протекания фазовых превращений.

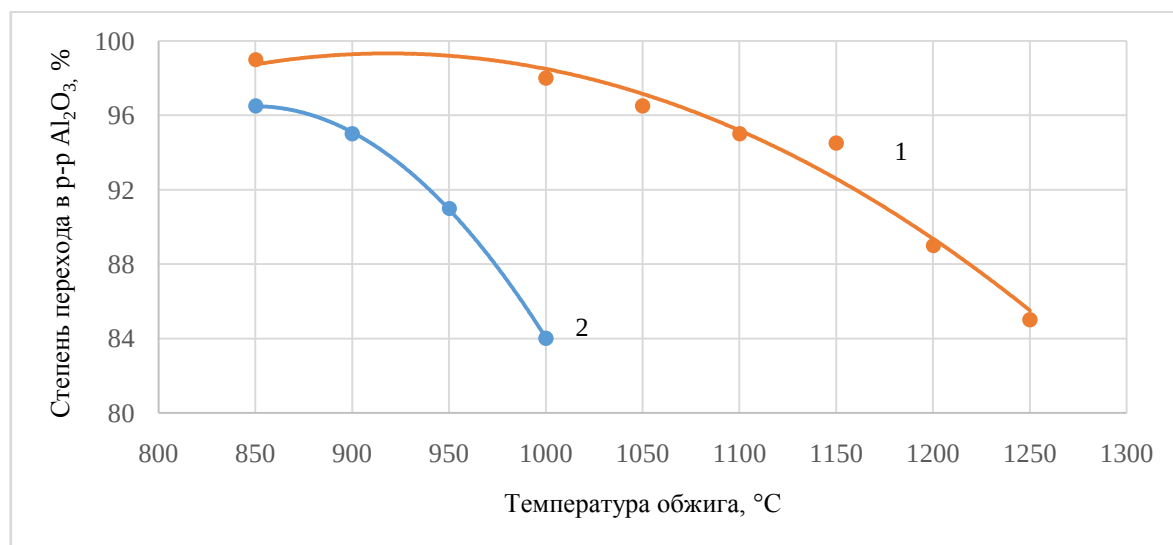


Рисунок 2.17 – Степень перехода Al_2O_3 в раствор при стандартном выщелачивании гидроксида алюминия (1) и боксита Вежаю-Ворыквинского месторождения (2) в зависимости от температуры обжига

Для определения компонентов, определяющих условия перехода $\gamma \rightarrow \alpha$ модификация Al_2O_3 , были проведены специальные исследования: глинозем подвергался обжигу в диапазоне температур 1000-1250 °C, после чего образцы были подвергнуты 2-х часовому автоклавному выщелачиванию раствором 250 г/л Na_2O_K при температуре 240°C, а оставшаяся твердая фаза подвергалась рентгеноструктурному анализу. В результате было отмечено, что пассивация чистого оксида алюминия при обжиге в данных условиях начинается при температуре свыше 1000°C, а при 1050°C и более она получает значительное развитие. Однако следует заметить, что образующаяся, плохо окристаллизованная α -модификация достаточно хорошо вскрывается в автоклавных условиях, что видно на рисунках 2.18-2.21, отображающих фазовый состав обожженного материала – 1 и продуктов выщелачивания – 2.

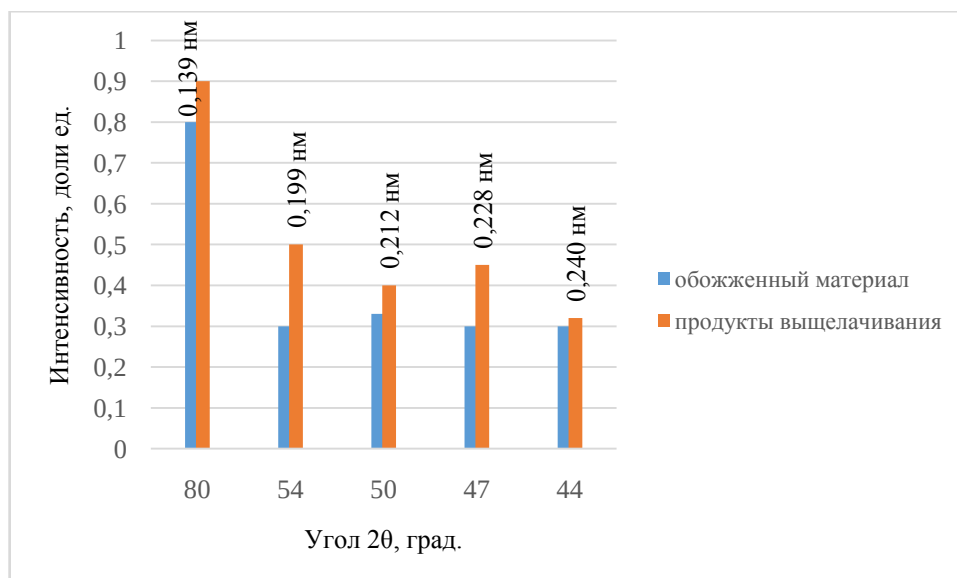


Рисунок 2.18 – Расшифровка дифрактограммобразца глинозема, обожженного при температуре 1050°C и продуктов его выщелачивания (плохо раскристаллизованный $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)

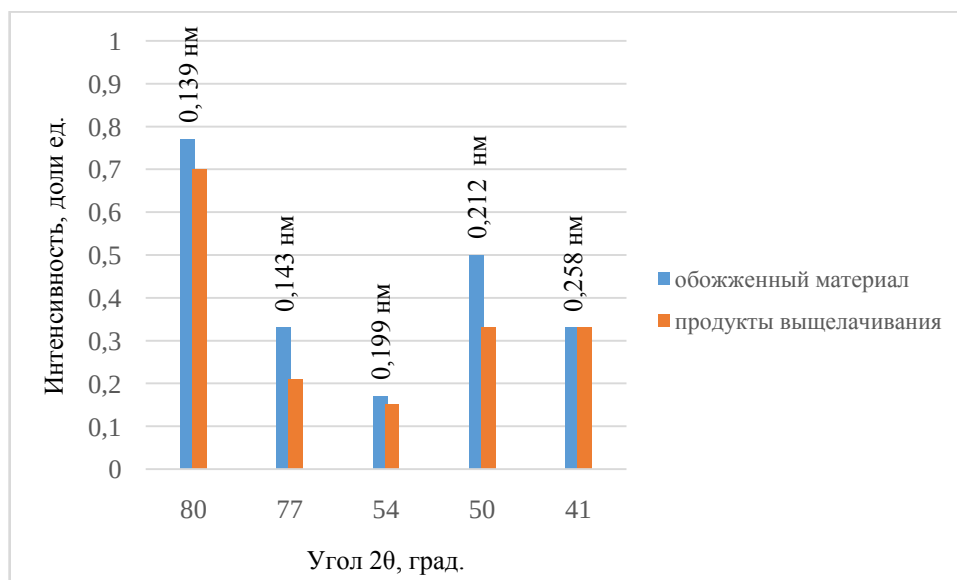


Рисунок 2.19 – Расшифровка дифрактограммобразца глинозема, обожженного при температуре 1100°C и продуктов его выщелачивания (хорошо раскристаллизованные $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$)

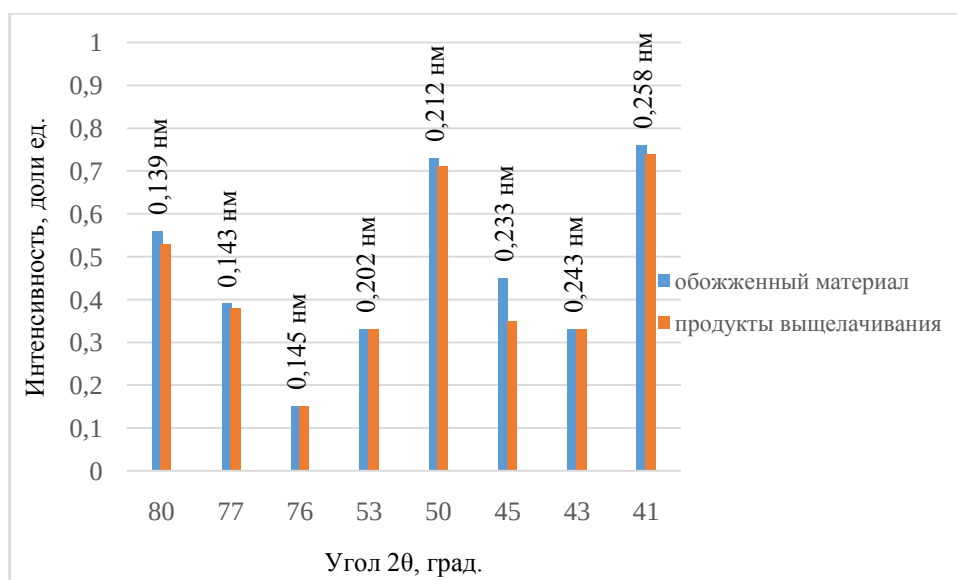


Рисунок 2.20 – Расшифровка дифрактограмм образца глинозема, обожженного при температуре 1200°C и продуктов его выщелачивания(хорошо раскристаллизованный χ - Al_2O_3)

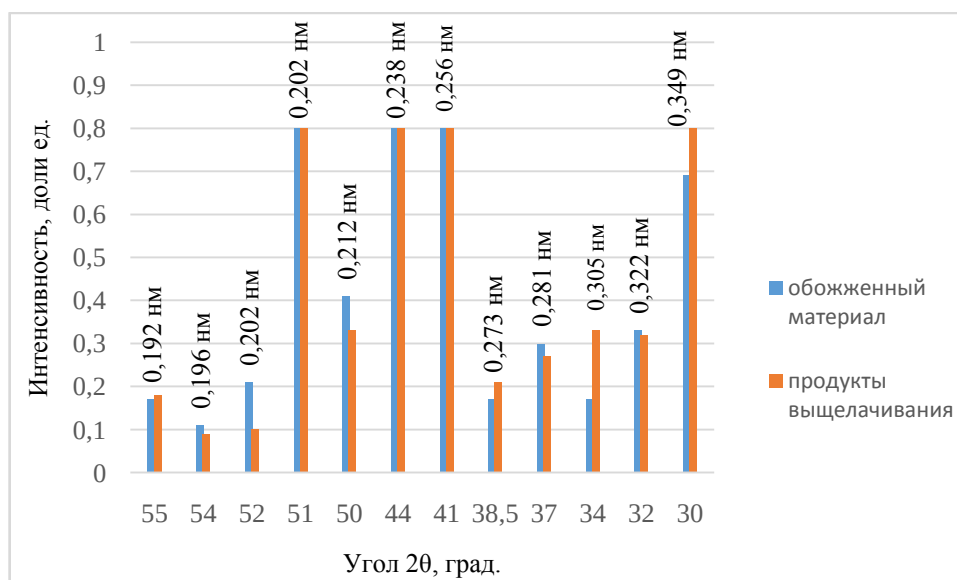


Рисунок 2.21– Расшифровка дифрактограмм образца глинозема, обожженного при температуре 1250°C и продуктов его выщелачивания(раскристаллизованный α - Al_2O_3 , немного χ и Θ)

Для определения примесей, влияющих на процесс образования корунда, была запланирована серия опытов. В образцы промышленного $Al(OH)_3$, обжигаемого при температуре 1000 °C вносились добавки в количестве 1 % по плану (таблица 2.3). На подозрение было взято 16 соединений, которые могли гипотетически оказывать влияние на процесс фазовых превращений оксида алюминия.

С целью оптимизации исследования был выбран сверхнасыщенный план проведения эксперимента [27], позволяющий при постулировании что не все добавки окажут влияние, сократить число опытов до 12. При этом план, по которому вносились добавки,

характеризовался минимальной не ортогональностью для выделенных линейных эффектов (дисперсия равна 13,1).

Таблица 2.3 –План внесения добавок

Добавка	Опыт №											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Fe ₂ O ₃	+	-	+	-	-	+	-	+	+	+	-	-
Cr ₂ O ₃	+	-	-	+	-	-	+	-	+	+	+	-
MgO	+	-	+	+	+	-	-	-	+	-	-	+
CaO	+	+	+	+	-	-	-	+	-	-	+	-
TiO ₂	+	-	+	-	+	+	+	-	-	-	+	-
CoO	-	-	-	+	-	+	+	+	+	+	-	-
H ₂ SiO ₃	-	-	+	+	+	-	+	-	+	-	+	-
CaF ₂	+	+	+	+	-	-	-	+	-	-	+	-
NaF	+	+	-	-	-	+	-	-	+	-	+	+
AlF ₃	+	-	-	-	+	-	-	+	-	+	+	+
NaOH	-	-	+	+	+	+	-	-	+	+	-	-
Na ₂ CO ₃	-	-	+	-	+	+	+	+	+	-	-	-
Li ₂ CO ₃	+	+	-	+	+	+	-	-	-	+	-	-
K ₂ SO ₄	-	-	+	+	-	+	+	+	-	-	+	-
NaCl	+	+	-	-	+	-	+	+	+	-	-	-
KCl	+	-	-	+	-	+	+	+	-	-	-	+

На основании результатов выщелачивания обожженных образцов с различными добавками, а также рентгеноструктурного и кристаллооптического анализов проводили ранжирование для определения содержания α -Al₂O₃, определяемого в процентах. На основании проведенного статистического анализа были выявлены добавки, влияющие на фазовые превращения оксида алюминия. На ряду с имеющейся априорной информацией о положительном влиянии фтористых соединений на процесс образования α -Al₂O₃, было установлено аналогичное влияние оксидов железа и хрома, входящих в состав бокситов определенных месторождений. С другой стороны, на ряду с общеизвестными оксидом натрия и соединениями лития ингибирующим действием обладает диоксид титана.

Выводы по второй главе

1. Основными кремнийсодержащими минералами бокситов являются каолинит и шамозит. При проведении стадии термической активации, реакции термической диссоциации данных минералов следует оценивать как многостадийный процесс, который в низкотемпературной области связан с образованием аморфных форм кремнезёма и оксида алюминия, с последующим образованием термодинамически устойчивого муллита. Степень муллитизации обожженного боксита определяет дальнейшие условия передела такого материала на глинозем.

2. Существенными факторами, обеспечивающими селективность технологического процесса в отношении оксидов кремния и алюминия являются природа исходных минералов, температура и продолжительность термообработки, приводящие к различиям в степени муллитизации продуктов, а также показатели химического извлечения кремнезёма при гидрохимической обработке активированных материалов.

3. Выполненный анализ и экспериментальные исследования позволяют говорить о существенном повышении активности гидратированных алюмосиликатов на примере минералов каолинитового и шамозитового ряда при проведении стадии термической активации в интервале 600-900 °С, которая сопровождается образованием аморфных форм оксида алюминия и кремния.

4. Термическая активация низкокачественного алюминийсодержащего сырья позволяет повысить в 3 раза скорость протекания процесса обескремнивания, а также увеличить степень извлечения диоксида кремния из термоактивированного материала в 2-3 раза.

5. Наилучший показатель температуры обескремнивания термоактивированных бокситов находится в интервале температур 85-95 °С, что позволяет извлечь до 90 % SiO_2 . При температуре 95 °С сохраняется степень извлечения диоксида кремния на уровне 90 %, однако сокращается продолжительность протекания процесса, что вносит ограничения на продолжительность разделения твердой и жидкой фаз.

6. На основании полученных данных можно сделать предположение об уменьшении величины энергии активации за счет механического активирования твердых тел, например, в результате тонкого измельчения с последующим протеканием химической реакции.

7. При проведении экспериментов по выщелачиванию термоактивированного бокситового концентрата с внесением дозировок оксида кальция в диапазоне 0-26 % была замечена зависимость изменения извлечения оксида алюминия при увеличении дозировки оксида кальция, а также увеличение выхода красного шлама. Также, был установлен наилучший показатель дозировки оксида кальция, который составил 2,5 % от навески бокситового концентрата, при этом извлечение оксида алюминия из бокситового концентрата в алюминатный раствор составило 90,3 % (или 98,8 % от теоретически возможного извлечения).

ГЛАВА 3 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ПО РЕГЕНЕРАЦИИ КРЕМНЕЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ СПОСОБА «ТЕРМОХИМИЯ-БАЙЕР»

3.1 Исследование природы оборотных кремнещелочных растворов

Как упоминалось ранее, при переработке определенными способами глиноземсодержащих пород и минералов получают алюминатные растворы, в состав которых наряду с глиноземом входят различные примеси и прежде всего диоксид кремния [28]. Отмечено, что более концентрированные по Al_2O_3 алюминатные растворы способны содержать большее количество кремнезема, чем разбавленные растворы. Так, метастабильные натриевые алюминатные растворы с концентрацией 50-60 г/дм³ Al_2O_3 содержат 0,7-1,3 г/дм³ SiO_2 , а при увеличении концентрации до 100 и 270 г/дм³ Al_2O_3 , содержание SiO_2 увеличивается соответственно до 3-4 и 21 г/дм³ [14].

На практике, как правило, пытаются достичь равновесной концентрации кремнезема, на достижение которой оказывают влияние следующие факторы: концентрация раствора, температура, присутствие солей щелочных металлов, структура используемой затравки и т.д. Также, в процессе обескремнивания, большое значение имеет время, затрачиваемое на очистку растворов: чем выше скорость обескремнивания растворов, тем меньшее время затрачивается на этот процесс. Существенное влияние здесь оказывают скорость перемешивания, температура, количество и удельная поверхность затравки, ее природа. Для того, чтобы снизить содержание кремнезема в получаемом глиноземе до пределов, указанных в технологических требованиях [49], алюминатные растворы перед разложением, подвергают обескремниванию, сущность которого зависит от способа переработки глиноземсодержащего сырья, для чего используются два принципиальных метода:

1. Обескремнивание с выделением в осадок $ГАСН \cdot Na_2O \cdot Al_2O_3(1,5-2) \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$ (в промышленности, таким образом получают растворы, у которых кремниевый модуль обычно 250-350).
2. Обескремнивание с выделением в осадок соединений, менее растворимых, чем ГАСН, с помощью различных химических добавок (способ получения растворов с высоким кремниевым модулем).

Так, при переработке бокситов по способу Байера, характеризующихся низким содержанием диоксида кремния, обескремнивание, образующихся в процессе выщелачивания, алюминатных растворов происходит на стадии разделения жидкой и твердой фазы в сгустителях. Положительное влияние на этот процесс оказывают разбавление алюминатных растворов, работа грибкового устройства и наличие твердой фазы красного шлама,

выполняющего роль затравки. При этом кремнезем раствора связывается в малорастворимые соединения в виде гидроалюмосиликата натрия и отделяется от раствора вместе с красным шламом.

При получении глинозема способом спекания независимо от того, спекается ли трехкомпонентная бокситовая шихта или двухкомпонентная шихта на основе нефелинов, алюминатные растворы, образующиеся при выщелачивании спёков, подвергаются карбонизации и это накладывает на состав алюминатных растворов более жесткие требования по содержанию диоксида кремния. Обескремнивание таких растворов проводят в две стадии: на первой стадии, проводимой в автоклавных условиях, выделяется гидроалюмосиликат натрия, а на второй стадии при добавлении известкового молока дополнительно выводится в виде кальциевых алюмосиликатов диоксид кремния. При переработке нефелинового сырья, следует учитывать и такой фактор, как образование не только натриевой, но и калиевой щелочи, которые по-разному влияют на процесс обескремнивая.

Существует три основных подхода по обескремниванию с образованием ГАСН:

1. Длительное нагревание алюминатных растворов в изотермических условиях без каких-либо добавок или в присутствии натриевого или калиевого гидроалюмосиликата, выполняющего роль затравки.
2. Обескремнивание при атмосферном давлении в присутствии затравки, состоящей из ГАСН или веществ, структура которых близка к нему.
3. Обескремнивание с большим разбавлением раствора (этот прием зачастую используется для обескремнивания алюминатных растворов в способе Байера) [14,62].

По мере развития новых отраслей промышленности и технологий в целом, все больше расширяются области возможного применения чистых гидроксидов алюминия и оксида алюминия, в том числе применения последний для получения электролитического алюминия специальной чистоты, в связи, с чем возникает необходимость получения глинозема с минимальным содержанием SiO_2 . С этой целью были разработаны разные варианты глубокого обескремнивания алюминатных растворов как в одну при более высоких температурах (175-200°C), так и в две стадии при низких температурах (98-100°C) и с применением щелочного гидроалюмосиликата на первой стадии, и затем, извести или других кальцийсодержащих соединений.

Обескремнивание является сложным химико-технологическим процессом, при осуществлении которого возникает ряд вопросов, требующих решения, в частности определения:

1. растворимости щелочного гидроалюмосиликата в щелочных и алюминатных растворах,

2. сущности механизма обескремнивания при различных способах получения глинозема, предела и условий перехода кремнезема в твердую фазу,

3. выявления природы и количества потерь щелочи и глинозёма, сопровождающих процесс обескремнивания.

В промышленных условиях предел удаления SiO_2 из алюминатных растворов зависит от применяемого способа обескремнивания. Для выбора того или иного способа обескремнивания надо располагать величиной истинной растворимости в данных условиях осаждающегося щелочного гидроалюмосиликата (или другого алюмосиликатного соединения), которая и определяет в конечном счете глубину обескремнивания и может быть оценена по концентрации SiO_2 в равновесном растворе [62].

Исследованием системы $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ в областях по концентрациям близким для алюминатных растворов применительно к технологиям производства глинозема занимались многие авторы [43,62]. Для высокомолекулярных аналогичных растворов эта система подробно изучена в работах В.М. Сизякова. Учитывая своеобразие растворов, образующихся при переработке высококремнистых бокситов по способу «Термохимия-Байер», а именно: повышенное содержание щелочи, при относительно малом содержании диоксида кремния и оксида алюминия, было необходимо провести дополнительные исследования. Такие растворы мало изучены и отличаются своеобразием поведения (таблица 3.1). Кремниевый модуль изучаемых растворов изменялся от 0,55 до 0,14.

Таблица 3.1 – Характеристика растворов для различных способов получения глинозема

Характеристика раствора	SiO ₂	Каустический модуль αк	Кремниевый модуль μ Si
1. Способ получения глинозема по Байеру			
Р-р после обескремнивания	0,5	1,65	250-350
2. Байер-спекание			
Р-р после выщелачивания	4-5	1,4-1,6	26-38
Р-р после обескремнивания	0,2-0,3		500-650
3. Переработка нефелинового спёка			
Р-р после выщелачивания	2-3	1,4-1,5	26-50
Р-р после обескремнивания	0,1-0,2		500-800
4. Способ «Термохимия-Байер»			
Кремнщелочной р-р	10-12	30-50	0,14-0,55
Оборотный	следы		-

На кинетику процесса обескремнивания положительно влияет увеличение температуры, а также присутствие центров кристаллизации, а именно любой твердой фазы, содержащей ГАСН (красный шлам, шламы после выщелачивания спёка и обескремнивания растворов и пр.) [75] (таблица 3.2).

Таблица 3.2 – Влияние температуры и вносимой затравки на время обескремнивания

Температура, °C	Добавка	Время, мин	SiO ₂	Каустический модуль α_k	Кремниевый модуль μ_{Si}
175	-	120	2,8	1,6	350-400
175	25 г/дм ³ ГАСН	100			
150		160			
125		240-300			
105		300-360			≤300

С целью детального изучения возможности регенерации оборотных кремнещелочных растворов были запланированы серии опытов. Растворы следующего состава: $Na_2O_k=150$ г/дм³; $SiO_2=7,78$ г/дм³ и Al_2O_3 с концентрацией 2,07-3,74 г/дм³, готовились с использованием следующих реактивов, марки ХЧ: одноводной кремниевой кислоты, гидроксида натрия, гидроксида алюминия. Ранее было установлено, что в аналогичных системах при температуре 25°C для достижения равновесного состояния достаточно 120 часов [29]. Зная о сокращении времени достижения равновесия при повышении температуры, тем не менее была запланирована продолжительность проведения эксперимента независимо от температуры (25-70 °C) – 168 ч. В каждом конкретном случае проводилось по 6 параллельных опытов.

Автоклавы, объемом 75 см³ (рисунок 3.1), изготовленные из нержавеющей стали и заполненные исследуемым раствором на 2/3 своего объема, закреплялись на крестовине, помещенной в воздушный термостат, что позволяло осуществлять вращение автоклавов со скоростью 0,25 об/сек.



Рисунок 3.1 – Установка и автоклав для определения равновесного состава щелочных силикатных растворов, содержащих алюминат натрия

По окончании эксперимента, содержимое автоклавов помещалось в полиэтиленовые кюветы и разделялось центрифугированием на жидкую и твердую фазы. Жидкая фаза анализировалась на содержание Na_2O_k , Al_2O_3 и SiO_2 , а твердая фаза после промывки декантацией холодной водой в количестве Ж:Т=3:1, и затем этиловым спиртом обезвоживалась при 105°C в сушильном шкафу. Фазовый состав осадка расшифровывался по данным кристаллооптического и рентгеноструктурного анализов. В качестве критерия для определения перехода из метастабильного в термодинамически устойчивое состояние кремнещелочного раствора было выбрано отношение кремниевого модуля раствора после проведения эксперимента раствора к кремниевому исходного раствора ($\mu_{Si} = \frac{Al_2O_3 \text{ г/дм}^3}{SiO_2 \text{ г/дм}^3}$). Результаты эксперимента представлены на рисунке 3.2.

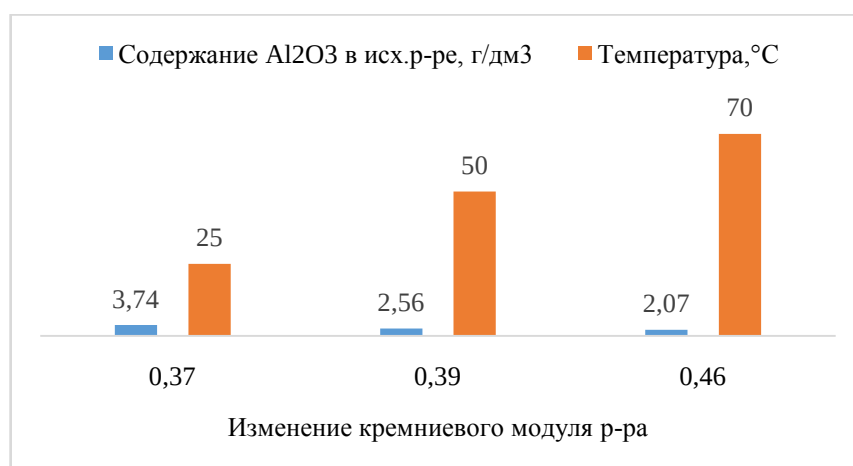


Рисунок 3.2 – Зависимость изменения кремниевого модуля от температуры и концентрации Al_2O_3 в исходном растворе

Анализ твердых фаз позволил установить, наличие двух типов ГАСН: типа содалита в виде основной массы и типа канкринита, а расчет весового соотношения в твердой фазе диоксида кремния к оксиду алюминия в среднем составил 1,07, что подтверждает ранее высказанное предположение о том, что первая стадия обескремнивания протекает с образованием ГАСН состава, близкого к формуле $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1,7SiO_2 \cdot nH_2O$.

Переход из метастабильного в термодинамически устойчивое состояние кремнещелочных растворов происходит путем кристаллизации твердой фазы в виде гидроалюмосиликата натрия, при этом жидкая фаза обедняется по содержанию таких компонентов как: Na_2O , Al_2O_3 и SiO_2 , а концентрация этих компонентов в растворе достигает равновесного состояния. С учетом того, что в данных растворах щелочь и диоксид кремния присутствуют в избытке по отношению к оксиду алюминия, то именно содержание Al_2O_3 , а не

температура, изменяемая в интервале 25-70 °С, будет оказывать основное влияние на процесс обескремнивания при регенерации растворов. Исходя из рисунка 3.2 можно констатировать, что наилучшие показатели процесса обескремнивания будут характерны для растворов, в которых наименьшее содержание оксида алюминия ($2,07 \text{ г/дм}^3$), так как по мере увеличения содержания Al_2O_3 в исходных растворах наблюдается повышение растворимости, как и для алюминатных растворов, диоксида кремния.

3.2 Исследования влияния состава оборотных кремнещелочных растворов на показатели обескремнивания термоактивированных бокситов

Для определения влияния содержания в растворе диоксида кремния и оксида алюминия на процесс обескремнивания термоактивированного боксита были произведены следующие исследования: в щелочной раствор с концентрацией $\text{Na}_2\text{O}_\kappa$ 150 г/дм^3 вводилось различные количества Al_2O_3 и SiO_2 . Затем была определена динамика процесса извлечения диоксида кремния из термоактивированного боксита в зависимости от состава исходного раствора (рисунок 3.3).

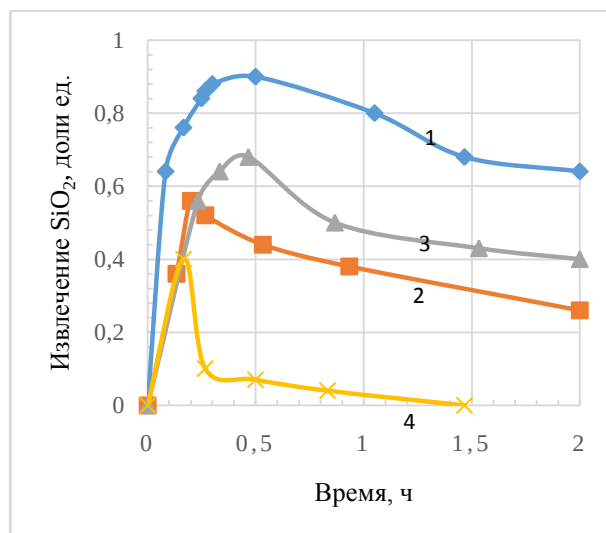


Рисунок 3.3 – Динамика обескремнивания термоактивированного боксита от состава оборотного щелочного раствора ($150 \text{ г/дм}^3 \text{Na}_2\text{O}_\kappa$): 1 – без добавок; 2 – $3,7 \text{ г/дм}^3 \text{Al}_2\text{O}_3$; 3 – $3,5 \text{ г/дм}^3 \text{SiO}_2$; 4 – $11,8 \text{ г/дм}^3 \text{SiO}_2$

Наличие в щелочном растворе даже небольшого количества оксида алюминия и диоксида кремния (рисунок 3.1) способствуют снижению извлечения SiO_2 из боксита в раствор, а содержание в таком растворе свыше 11 г/дм^3 диоксида кремния значительно тормозит процесс обогащения. Таким образом, даже незначительное содержание диоксида кремния в оборотном кремнещелочном растворе, как было показано, приводит к снижению степени

обескремнивания боксита за счет совместного протекания как его выщелачивания, так и связывания с оксидом алюминия в гидроалюмосиликат натрия (ГАСН). Характер кривых изменения извлечения и содержания SiO_2 во времени остаются прежними (рисунки 3.3, 3.4). В свою очередь, при наличии в исходном растворе оксида алюминия, наблюдается не только снижение степени обескремнивания боксита, но и сокращение времени выхода на экстремум (рисунки 3.3, 3.5), что вполне можно объяснить тем, что при наличии Al_2O_3 в исходном обратном кремнещелочном растворе времени для начала кристаллизации ГАСН требуется уже меньше.

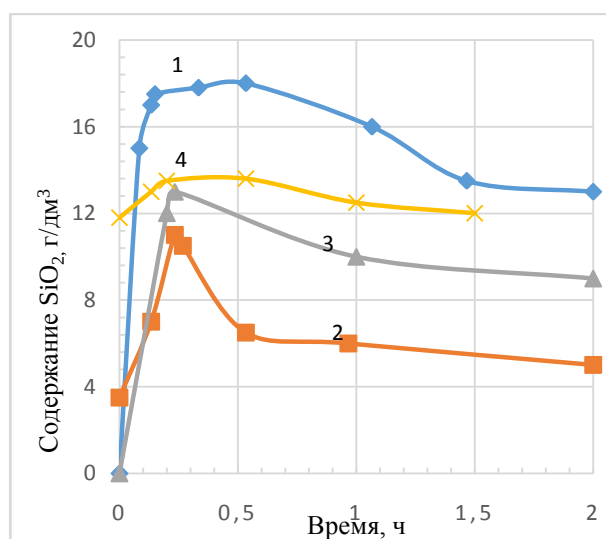


Рисунок 3.4 – Динамика изменения содержания диоксида кремния в растворе при обескремнивании термоактивированных бокситов в зависимости от состава обратного щелочного раствора: 1 – без добавок; 2 – $3,7 \text{ г/дм}^3 \text{Al}_2\text{O}_3$; 3 – $3,5 \text{ г/дм}^3 \text{SiO}_2$; 4 – $11,8 \text{ г/дм}^3 \text{SiO}_2$

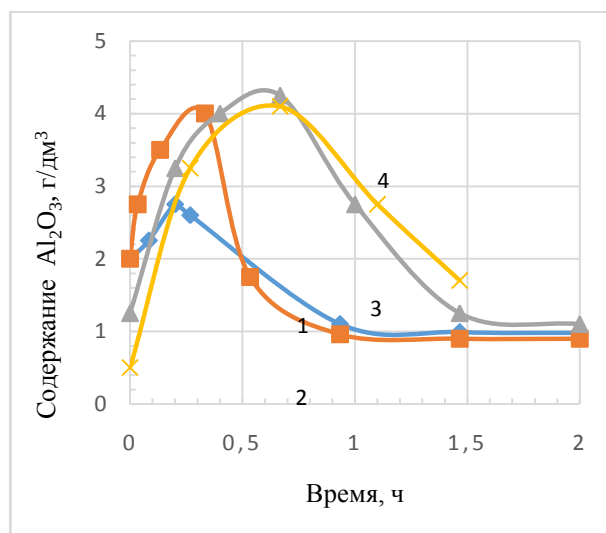


Рисунок 3.5 – Изменения содержания оксида алюминия в растворе при обескремнивании термоактивированных бокситов в зависимости от состава обратного щелочного раствора: 1 – без добавок; 2 – $3,7 \text{ г/дм}^3 \text{Al}_2\text{O}_3$; 3 – $3,5 \text{ г/дм}^3 \text{SiO}_2$; 4 – $11,8 \text{ г/дм}^3 \text{SiO}_2$

Таким образом, изменения в системе твердая – жидкая фазы, происходящие в процессе обогащения боксита, связаны не только с исходным составом жидкой фазы, но и со скоростью кристаллизации ГАСН, что создает предпосылки для необходимости глубокой очистки кремнещелочного раствора на стадии регенерации, с целью его возвращения в технологическую цепь для обескремнивания новых партий термоактивированного боксита. Под глубокой очисткой следует понимать все тот же процесс дообескремнивания оборотных кремнещелочных растворов, с одновременным снижением содержания в них оксида алюминия.

3.3 Экспериментальная проверка первой стадии регенерации кремнещелочных растворов

Растворы для экспериментальной проверки первой стадии регенерации кремнещелочных растворов получали в результате обескремнивания термоактивированного боксита щелочными растворами $Na_2O_k 150$ г/дм³. Таким образом, содержание диоксида кремния и оксида алюминия в исследуемом растворе зависело помимо химического, минералогического, литологического состава бокситов, также от таких технологических параметров как температуры обжига и обескремнивания, интенсивности перемешивания и способа разделения оборотного кремнещелочного раствора и бокситового концентрата. Кроме растворов, полученных непосредственно после обескремнивания, использовались и растворы, полученные после нескольких циклов обескремнивания боксита и очистки этого раствора. Также, готовились синтетические растворы, с различной концентрацией оксида алюминия и диоксида кремния. Для интенсификации процесса обескремнивания поддерживалась температура 105 °С, что позволяло максимально поднять температуру без применения автоклавной технологии.

При определении кинетики осаждения ГАСН из синтетического раствора состава, г/дм³: 12,1 – SiO_2 ; 1,72 – Al_2O_3 было установлено, что основная масса оксида алюминия (более 70 %) в отличие от диоксида кремния (менее 20 %) выделяется за первые три часа (рисунок 3.6).

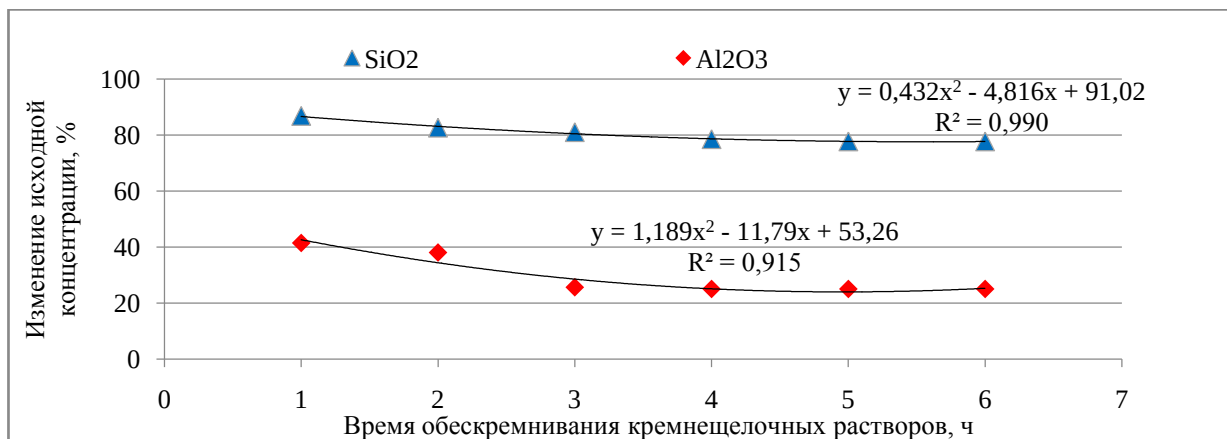


Рисунок 3.6 – Изменение исходной концентрации оксида алюминия и оксида кремния от времени

С учетом ранее проведенных исследований (рисунок 3.2), можно констатировать, что прекращение процесса обескремнивания за счет кристаллизации ГАСНа связано в первую очередь с недостатком оксида алюминия по отношению диоксиду кремния. То есть, в данном случае растворы приближаются к термодинамически устойчивому состоянию.

Можно предположить, что в результате обескремнивания термоактивированных бокситов в щелочные растворы наряду с диоксидом кремния и оксидом алюминия будут переходить и другие компоненты, оказывающие влияние уже на процесс обескремнивания обратных кремнещелочных растворов. Поэтому, следующая серия опытов была запланирована и проведена на технологических растворах при температурах 90 °С и с применением автоклавных технологий при температуре 170 °С (рисунки 3.7, 3.8).

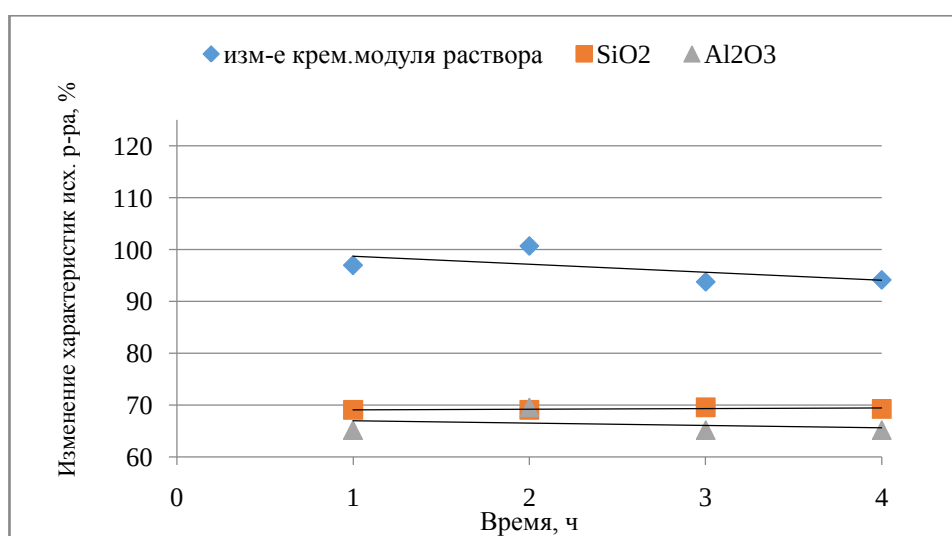


Рисунок 3.7 – Изменение характеристик обратного кремнещелочного раствора в процессе осаждения ГАСН по времени при (90 °С)

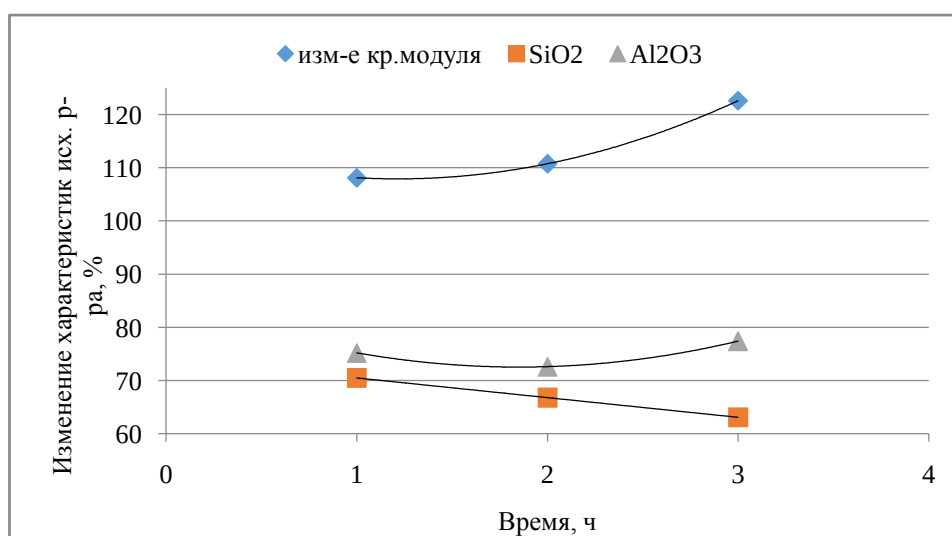


Рисунок 3.8 – Изменение характеристик обратного кремнещелочного раствора в процессе осаждения ГАСН по времени (170 °С)

Установленная ранее тенденция для синтетических растворов (рисунок 3.2) влияния температуры на процесс кристаллизации ГАСН подтвердилась и для технологических растворов. Если при температуре 90 °С кинетика обескремнивания практически отсутствует (рисунок 3.7), то при переходе к автоклавной технологии (рисунок 3.8), как и следовало ожидать, наблюдается интенсификация этого процесса с небольшим, но возрастанием кремниевого модуля раствора (рисунок 3.9).

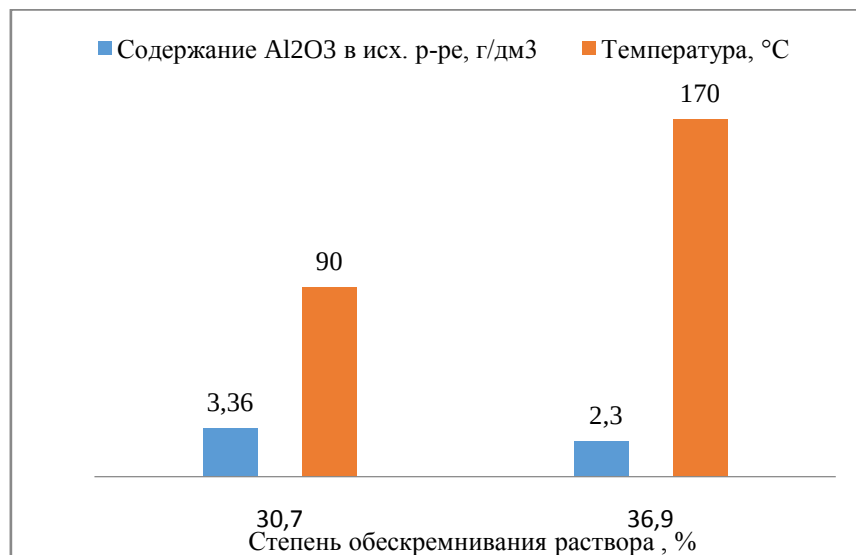


Рисунок 3.9 – Влияние содержания оксида алюминия в исходном растворе и температуры процесса на степень обескремнивания оборотных кремнещелочных растворов

Как и при определении равновесного состояния синтетических оборотных кремнещелочных растворов, на технологических растворах была получена аналогичная тенденция по возрастанию степени обескремнивания при снижении содержания оксида алюминия и увеличении температуры, что не противоречит технологии глиноземного производства, а именно с целью повышения скорости кристаллизации ГАСН, процесс ведут в автоклавных условиях. Так как полученные данные не удовлетворяют требованиям регенерации, то дальнейшие исследования проводились с введением добавок.

Известно, что повышенное содержание углекислой щелочи способствует обескремниванию растворов. С другой стороны, с введением соды, возможно, компенсировать потери каустической щелочи в оборотном растворе на второй стадии регенерации за счет каустификации ее одновременно с выделением из раствора силиката кальция. Как видно из рисунка 3.10 присутствие карбонатов в оборотном кремнещелочном растворе оказывает незначительное влияния на показатели процесса обескремнивания.

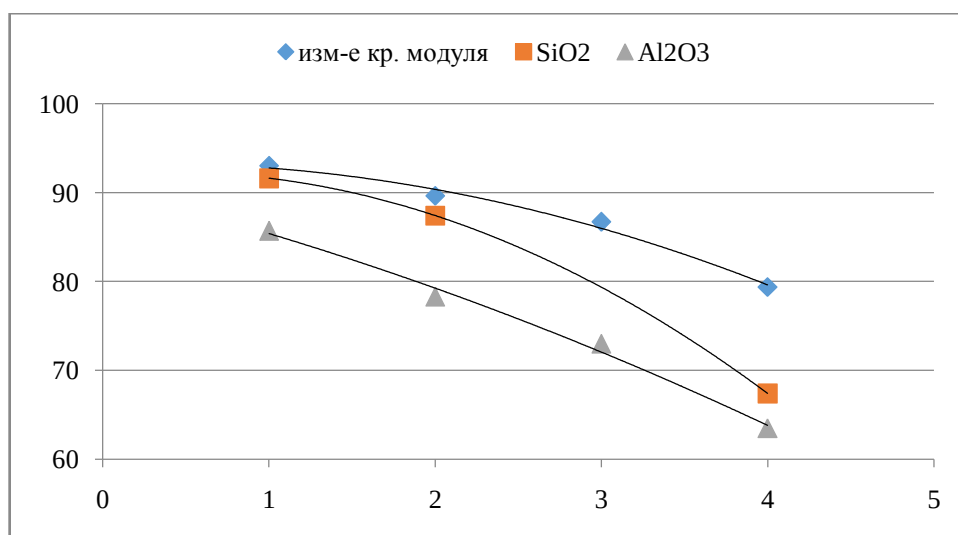


Рисунок 3.10 – Изменение характеристик оборотного кремнщелочного раствора при обескремнивании и с введением карбонатов (90 °C)

Таким образом, введение соды в процесс не дает улучшения показателей обескремнивания, поэтому исследования были направлены на определение влияния свежесозданного гидроалюмосиликата натрия (рисунки 3.11, 3.12).

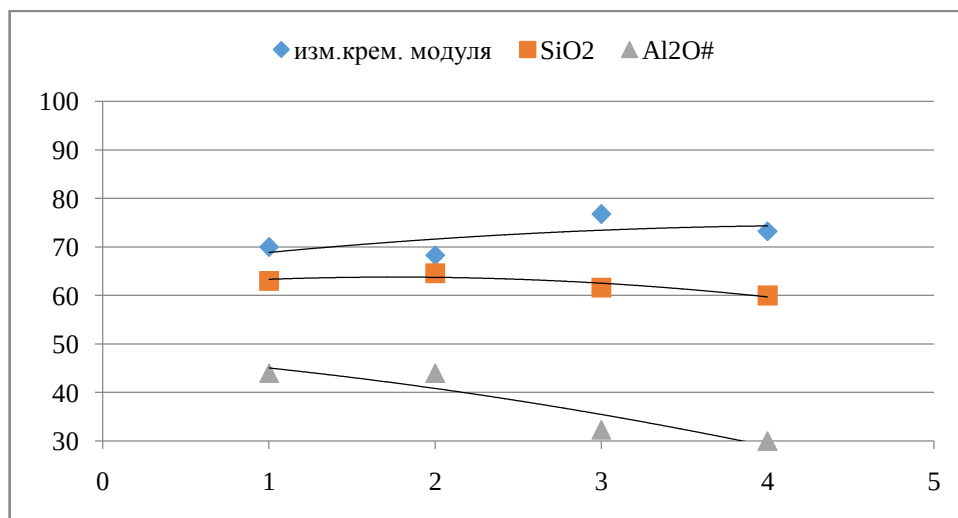


Рисунок 3.11 – Изменение характеристик оборотного кремнщелочного раствора при обескремнивании и с введением ГАСН (105 °C)

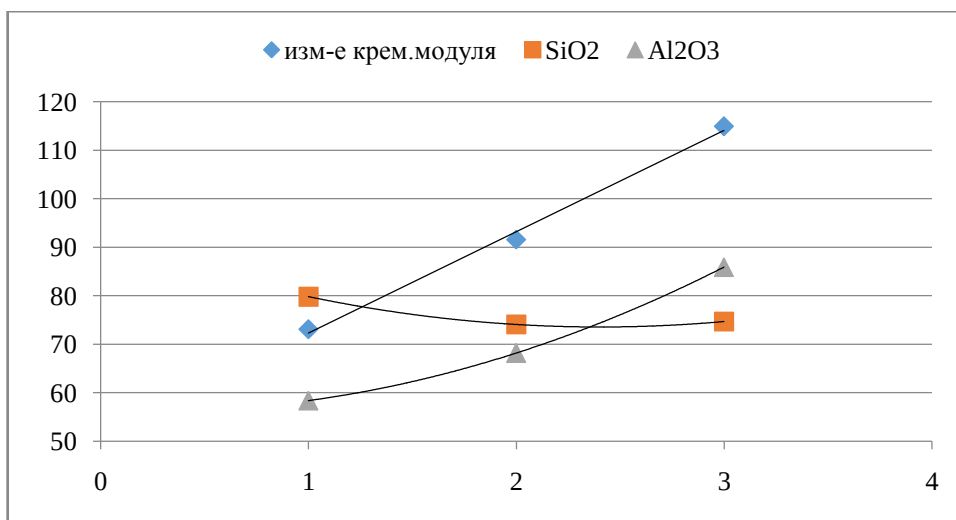


Рисунок 3.12 – Изменение характеристик оборотного кремнещелочного раствора при обескремнивании и с введением ГАСН (170 °C)

Согласно графикам, при температуре 105 °C были получены данные аналогичные результатам эксперимента без введения свежесозданного ГАСН при температуре 90 °C, которые также не удовлетворяют необходимой степени регенерации кремнещелочного раствора на первой стадии. Увеличение температуры до 170 °C не дало желаемых результатов. В этих условиях наблюдается растворение гидроалюмосиликата и после некоторого снижения содержания оксида алюминия в растворе в течение одного часа начинается его возрастание. Это свидетельствует о том, что поведение кремнещелочных растворов отлично от поведения алюминатных растворов, и их регенерация не аналогична процессу обескремнивания промышленных растворов.

3.4 Экспериментальная проверка связывания диоксида кремния в соединения силикатов кальция на второй стадии регенерации растворов

Проверялись различные варианты дозировки оксида кальция и способы их внесения, с вводом извести в одну или две стадии при доизвлечении диоксида кремния из оборотных кремнещелочных растворов.

Поскольку силикаты кальция обладают меньшей растворимостью по отношению к гидроалюмосиликатам натрия, для определения возможности увеличения глубины обескремнивания, в растворы, полученные после первой стадии регенерации, вносился оксид кальция при различном соотношении $\text{CaO}:\text{SiO}_2$, изменяющемся от 1 моля оксида кальция до 15 молей на один моль диоксида кремния (рисунок 3.13). Температура процесса поддерживалась

равной 105 °С, что позволяло с одной стороны поддерживать максимально возможную температуру без применения автоклавных технологий.

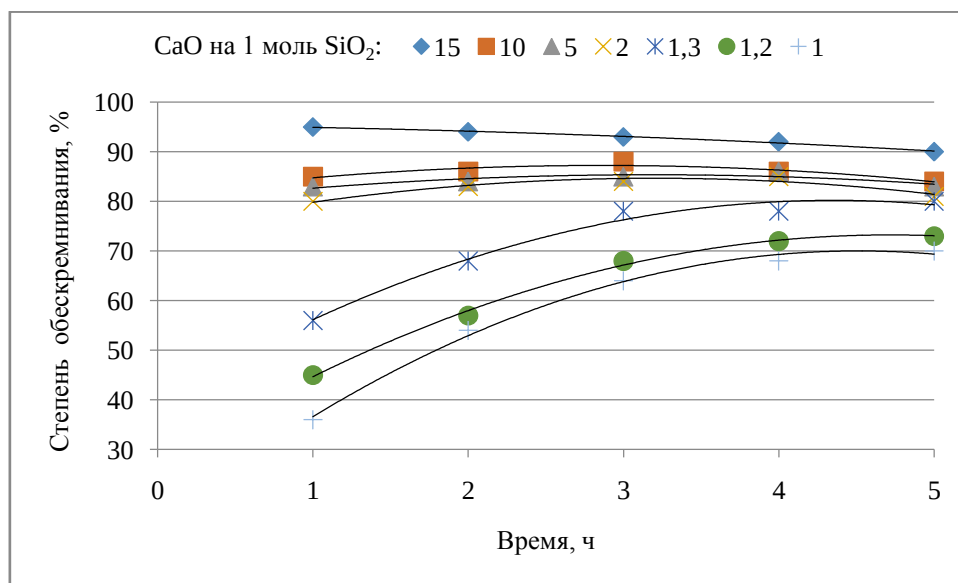


Рисунок 3.13 – Влияние дозировки оксида кальция на степень обескремнивания оборотных кремнещелочных растворов

Начиная с дозировки $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ (мол.) равное 2:1 наблюдается увеличение скорости обескремнивания растворов, при этом увеличение продолжительности эксперимента не позволяет повысить глубину обескремнивания, так как после трех часов наблюдается незначительное снижение степени обескремнивания. При уменьшении дозировки до 1,3:1 по истечению 5-ти часов степень обескремнивания приближается к повышенным дозировкам. Поэтому следующая серия опытов была запланирована при тех же технологических параметрах, но осуществлялось двухстадийное введение извести, а именно в начальный момент 80 % и через три часа оставшиеся 20 % от суммарной дозировки $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ (мол.) равной 1,3:1 (рисунок 3.14).

При сравнении дробной дозировки извести и единовременной можно сделать вывод о нецелесообразности такого способа, так как за первоначальный период равный трем часам одноразовая добавка извести дает лучшие показатели, а образующаяся твердая фаза представлена: α - модификацией двухкальциевого силиката, кальцитом, арагонитом и ГАСНом.

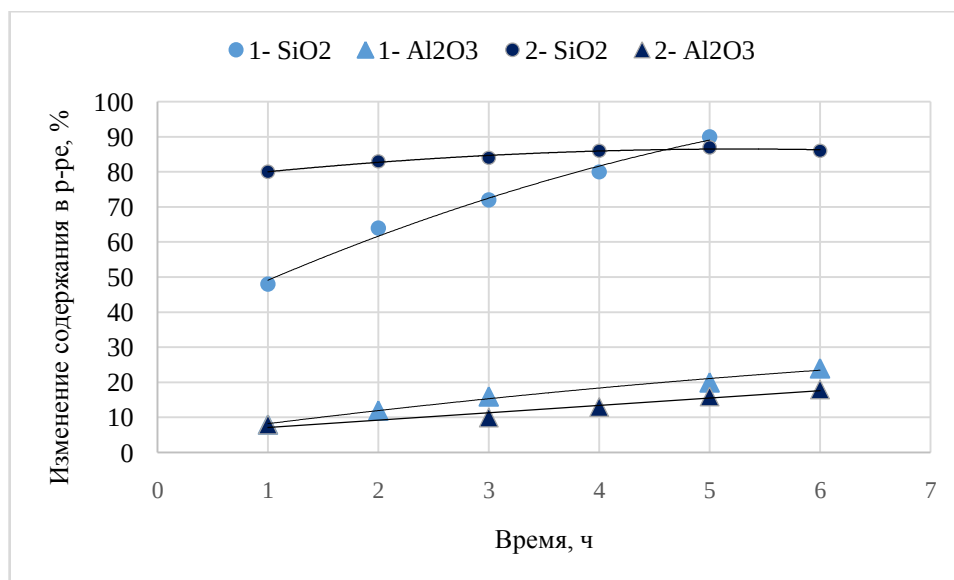


Рисунок 3.14 – Зависимость степени обескремнивания от способа ввода извести: (1)- двухстадийная дозировка по сравнению с одностадийной (2)

Сопоставляя первую и вторую стадии регенерации оборотных кремнещелочных растворов (рисунок 3.6) видно, что за три часа первой стадии регенерации, выделяется в ГАСН порядка 70 % Al_2O_3 . И что особенно важно для процесса регенерации, на второй стадии оксид алюминия осаждается из раствора лишь частично (20 % через шесть часов при дробной дозировке CaO). Таким образом, невозможно достичь показателей необходимых для возврата оборотных кремнещелочных растворов в цикл переработки бокситов по способу «Термохимия-Байер».

3.5 Применение карбонизации для обескремнивания оборотных кремнещелочных растворов

Применение способа карбонизации для разложения алюминатных растворов приобрело большое распространение в отечественной глиноземной промышленности и в настоящее время обеспечивает выпуск порядка 40 % глинозема.

Такая популярность метода обусловлена его эффективностью, а именно глубоким и быстрым осаждением $Al(OH)_3$ и регенерацией щелочи с получением содового раствора, а также сравнительно невысокими затратами на его проведение. Карбонизация нашла свое применение в таких операциях глиноземного производства как: синтез затравочного и осаждения продукционного гидрата, разделение алюминия и кремния, глубокое осаждение алюминия и галлия, синтез карбоалюминатов щелочных металлов и т.д. Приведенные процессы зависят прежде всего от растворимости Al_2O_3 и сопутствующих компонентов системы $Na_2O-Al_2O_3-CO_2$.

H_2O , изучение которой является основой для возможного применения способа карбонизации в промышленности. Особо важной задачей, решаемой при карбонизации алюминатных растворов, является обеспечение фракционного состава и структуры осадка, благоприятных для разделения гидратной пульпы, промывки осадка, его кальцинации. При этом содержание тонких фракций – 40 мкм и устойчивость гиббсита и кристаллических модификаций Al_2O_3 к диспергации в результате дальнейших технологических операций становятся существенными характеристиками качества получаемого глинозема.

Процесс карбонизации сопровождается массообменными процессами: кристаллизацией, осложненной адсорбционными явлениями, двойникованием и расщеплением растущих кристаллических индивидов и субиндивидов, геометрическим отбором, симметрией кристаллообразующей среды, вторичным зародышеобразованием, эпитаксией и др. явлениями, т.е. суммой процессов, формирующих реальные физико-химические свойства кристаллической фазы. Определение роли отдельных технологических факторов и их совокупного влияния на процесс кристаллизации гидроксида алюминия представляет весьма сложную задачу, особенно в приложении к производству. Однако, последние исследования в данной области позволили дать направление для совершенствования процесса карбонизации с позиции улучшения кристаллофизических свойств гидроксида алюминия и глинозема. Следует отметить работы по глубокой очистке алюминатных растворов от кремния и установлению ведущей роли температурного фактора для формирования прочной сферолитовой структуры осадка, что в совокупности с эффективной гидроклассификацией позволяет значительно улучшить свойства карбонизационного гидроксида и глинозема [37, 70].

Совершенствование режима карбонизации, а именно численное определение технологических параметров, влияющих на разложение алюминатного раствора, было изучено в работе [70].

Карбонизационное выщелачивание включает как газовую карбонизацию пульпы, так и реактивное выщелачивание с введением бикарбоната натрия. В качестве источника углекислого газа в промышленных условиях можно использовать отходящие газы печей спекания боксита с содой и известняком, кальцинации глинозема, прокалики извести, а также отходящие газы трубчатых печей, используемых для термоактивации боксита в способе «Термохимия-Байер».

Интересные данные по предварительной газации отходящими газами печей спекания пульпы красного шлама, предназначенного для карбонатно-бикарбонатного выщелачивания с целью извлечения из шлама скандия, были представлены в работе [50]. В качестве режима процесса выбраны следующие технологические параметры: Ж:Т = 2,5:1,0, температура 62 °С, состав жидкой фазы г/дм³: 4,64 $Na_2O_{общ}$; 0,53 $Na_2O_{каус}$; 3,34 Al_2O_3 . Показано, что при прекращении газации имеет место эффект самопроизвольного увеличения рН пульпы, а

диоксид углерода принимает участие не только в нейтрализации щелочи, но и в реакции образования бикарбоната натрия, необходимого для комплексообразования при выщелачивании скандия.

3.6 Предполагаемая схема двухстадийной регенерации

Известен способ «Термохимия-Байер» получения глинозема из низкокачественных высококремнистых бокситов [1], который заключается в предварительной термической активации бокситов, с последующим селективным выделением в щелочной раствор диоксида кремния, получением бокситового сырья, пригодного для переработки на глинозем по способу Байера. В рассматриваемом способе предлагается провести процесс регенерации оборотного кремнещелочного раствора в две стадии: на первой стадии путем проведения карбонизации из раствора выделяется кремниевая кислота, а на второй, за счет введения известкового молока, осуществляется регенерация щелочи (рисунок 3.15).

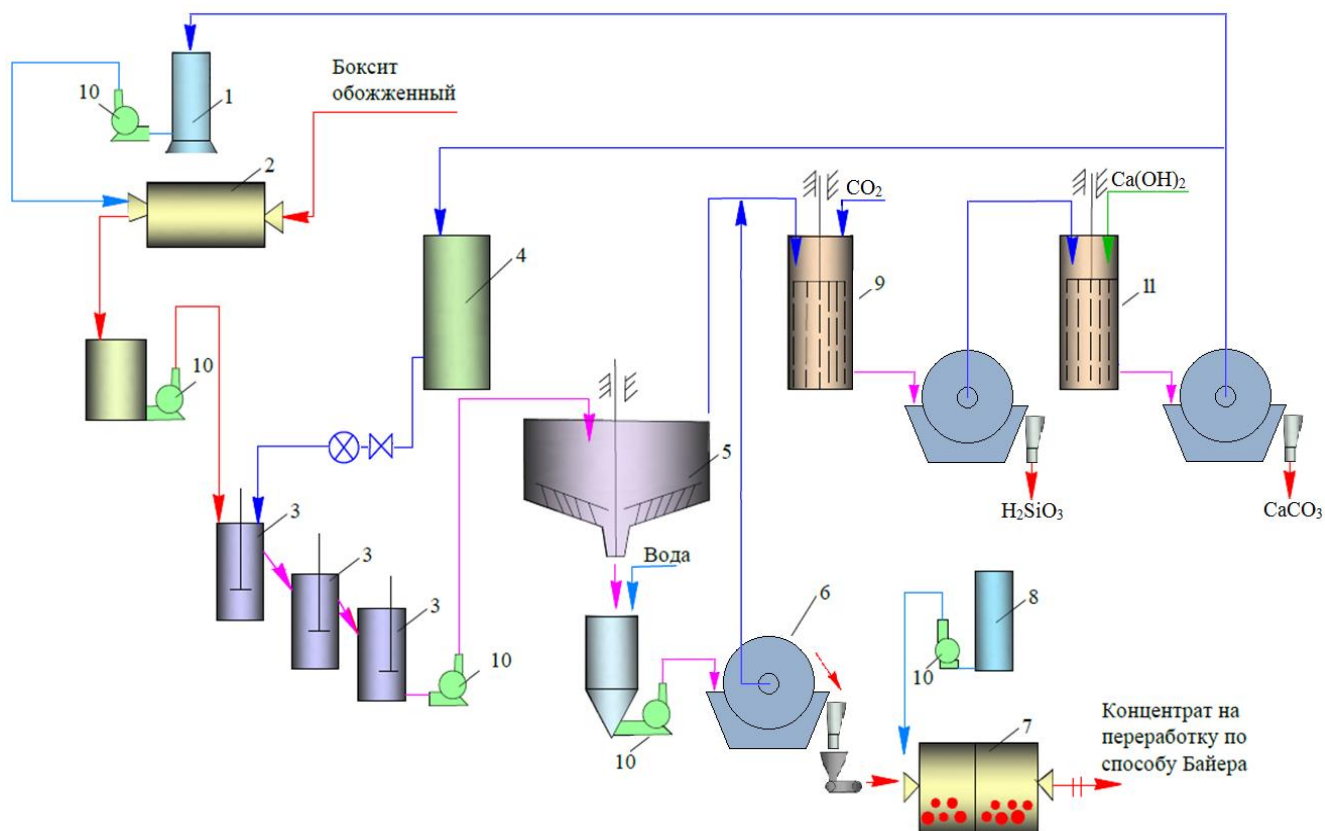


Рисунок 3.15 – Принципиальная схема обескремнивания низкокачественного бокситового сырья и его аналогов в каскаде репульпаторов, с применением двухстадийной схемы регенерации: 1,4 – бак оборотного щелочного раствора, 2 – стержневая мельница, 3 – каскад репульпаторов, 5 – сгуститель, 6 – барабанный вакуум-фильтр, 7 – двухкамерная шаровая мельница, 8 – бак оборотного алюминатного раствора, 9 – карбонизатор, 10 – насосы, 11 – каустификатор

Способ осуществляется следующим образом (рисунок 3.16).

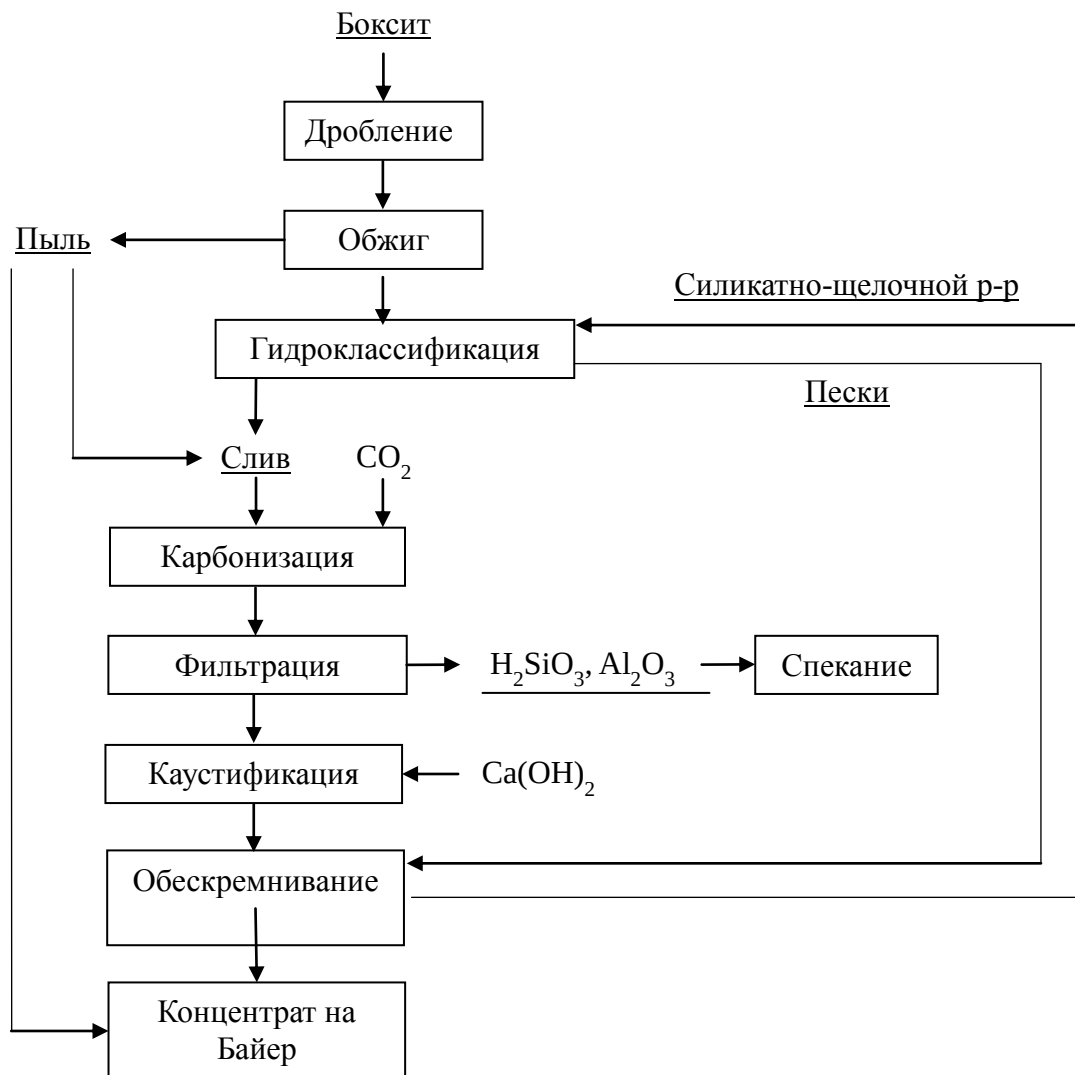


Рисунок 3.16 – Схема двухстадийной регенерации кремнещелочного раствора

Исходный боксит подвергается дроблению и обжигается при температуре 900-1000°C в течение 15-30 мин. Обожженный материал подается на гидроклассификацию в силикатно-щелочном растворе, полученном после обескремнивания крупный классов боксита. Слив гидроклассификатора с частицами менее 0,10-0,25 мм отфильтровывается с целью выделения из раствора твердой фазы. Фильтрат подвергается двухстадийной регенерации. На первой стадии, путем пропускания углекислого газа, осаждается диоксид кремния в виде кремниевой кислоты, а на второй добавлением известнякового молока проводится каустификация раствора, который направляется на обогащение (обескремнивание) крупных классов боксита проточным методом. Обогащенный боксит подается в мельницы мокрого размолы схемы Байера. Таким образом, можно повысить кремниевый модуль в 2-3 раза, а совмещение процесса классификации и выщелачивания в трубчатом аппарате упрощает аппаратно-технологическую схему процесса.

Пример. Обожженный в течение 15 минут при 900 °С боксит крупностью -10 мм, химический состав которого, %: 57,1 – Al_2O_3 ; 16,41 – SiO_2 ; 23,6 – Fe_2O_3 ; 0,93 – CaO ; 2,8 – TiO_2 , с кремниевым модулем 3,48 подвергался совместно с мелкими пылевидными фракциями боксита гидроклассификации в силикатно-щелочном растворе, содержащем, г/л: 178,00 Na_2O_k ; 10,92 SiO_2 ; 5,61 Al_2O_3 . Выход мелких пылевидных фракций боксита при обжиге составлял 23,48 %. Слив классификации вместе с частицами менее 0,10-0,25 мм отфильтровывается с целью выделения из раствора твердой фазы, а фильтрат подвергался на первой стадии процессу карбонизации, со следующими технологическими параметрами: температура 90 °С, расход CO_2 – 0,04 м³/(м³·с); продолжительность 60 мин. Образовавшийся раствор, с нулевым содержанием диоксида кремния, после фильтрации подвергался на второй стадии каустификации и направлялся на обогащение крупных фракций обожженного боксита, проточным методом при 91 °С в течение 3 часов. Химический состав концентрата после обогащения %: 62,07 – Al_2O_3 ; 6,32 – SiO_2 ; 24,58 – Fe_2O_3 и кремниевый модуль 9,85. Полученный бокситовый концентрат подвергался измельчению 85 % крупности (-80 мкм) и автоклавному выщелачиванию совместно с твердой фазой после фильтрации слива гидроклассификации при 265 °С в течение 2 часов обратным алюминатным раствором с концентрацией Na_2O_k -300 г/дм³ и каустическим модулем $\alpha_k=3,5$. Извлечение глинозема составило 88,6 %, что на 1,2 % ниже от теоретически возможного.

3.7 Методы экспресс-анализа для определения состава алюминатных и кремнещелочных растворов

При анализировании проб алюминатных и кремнещелочных растворов в способе «Термохимия-Байер» на содержание общей и каустической щелочи, диоксида кремния и оксида алюминия наиболее распространенными являются методы: прямого и обратного титрования, определения оптической плотности с использованием спектрофотометра.

Методом нейтрализации проводят количественное определение кислот, оснований, солей, имеющих в растворе кислую или щелочную реакцию и ряда других соединений. Различают ацидиметрическое титрование, в котором в качестве титранта используют растворы серной или соляной кислоты, и алкалиметрическое титрование, где титрантом служит, как правило, растворы гидроксида калия или натрия.

Методика определения общей и каустической щелочи во многом схожи. Разница заключается лишь в том, что определению каустической щелочи предшествует осаждение карбонат- и сульфат- ионов. Титруя раствор в присутствии фенолфталеина 0,1N раствором

соляной кислоты, малиновая окраска раствора обесцвечивается в момент нейтрализации едкого натра, свободного и связанного с алюминием.

Исходя из стехиометрии реакции нейтрализации щелочи соляной кислотой можно получить формулу (3.1) для определения концентрации щелочи:

$$[Na_2O] = \frac{V \cdot T \cdot W \cdot 1000}{a \cdot b_1}, \quad (3.1)$$

где $[Na_2O]$ – определяемая концентрация щелочи в алюминатном растворе, г/дм³;

V – объем титранта, пошедшего на анализ, мл;

T – титр щелочи по соляной кислоте равный $3,1 \cdot 10^{-3}$ г/см³.

W – объем мерной колбы, используемый для разбавления, см³;

a – аликвота, взятая на анализ из исходного раствора, см³;

b_1 – аликвота, взятая на анализ после разведения, см³.

Метод обратного комплексонометрического титрования основан на том, что отсутствует подходящий индикатор, избирательно окрашиваемый в присутствии алюминия. Поэтому к алюминатному раствору добавляется избыток трилона Б, который связывает алюминий в комплекс с сохранением естественной окраски вводимого индикатора. Чаще всего в качестве индикатора используют ксиленовый оранжевый, который с катионами металлов образует комплексы красного цвета. При титровании избытка трилона раствором азотнокислого цинка в точке эквивалентности раствор изменяет окраску с желтого на красный. Количество закомплексованного алюминия трилоном Б определяется по разности (формула (3.2)):

$$[Al_2O_3] = \frac{(V_{тр.Б} - k \cdot V) \cdot T \cdot W \cdot 1000}{a \cdot b_2}, \quad (3.2)$$

где $[Al_2O_3]$ – определяемая концентрация оксида алюминия в алюминатном растворе, г/дм³;

$V_{тр.Б}$ – объем трилона Б, см³;

k – поправочный коэффициент, определяемый экспериментально для каждого раствора азотнокислого цинка;

V – объем титранта, см³;

T – титр оксида алюминия по азотнокислоте равный $2,55 \cdot 10^{-3}$ г/см³;

W – объем мерной колбы, используемый для разбавления, см³;

a – аликвота взятая на анализ из исходного раствора, см³;

b_2 – аликвота взятая на анализ после разведения, см³.

Метод спектрофотометрического определения кремнекислоты в алюминатных растворах основан на образовании кремнемолибденовой кислоты и ее последующего восстановления

аскорбиновой кислотой. Окраска комплексного соединения переходит из желтой в синюю. Анализ окрашенного раствора производят на спектрофотометре («Промэколаб ПЭ Уф», Россия) при монохроматическом излучении $\lambda=815$ нм. Для построения градуировочного графика используется набор растворов с известной концентрацией и определяется зависимость оптической плотности как функции $D=f([SiO_2])$.

Для экспериментальной части работы был построен градуировочный график (рисунок 3.17), на основании следующих концентраций кремнекислоты: 0,0001, 0,0002, 0,0005, 0,001, 0,002.

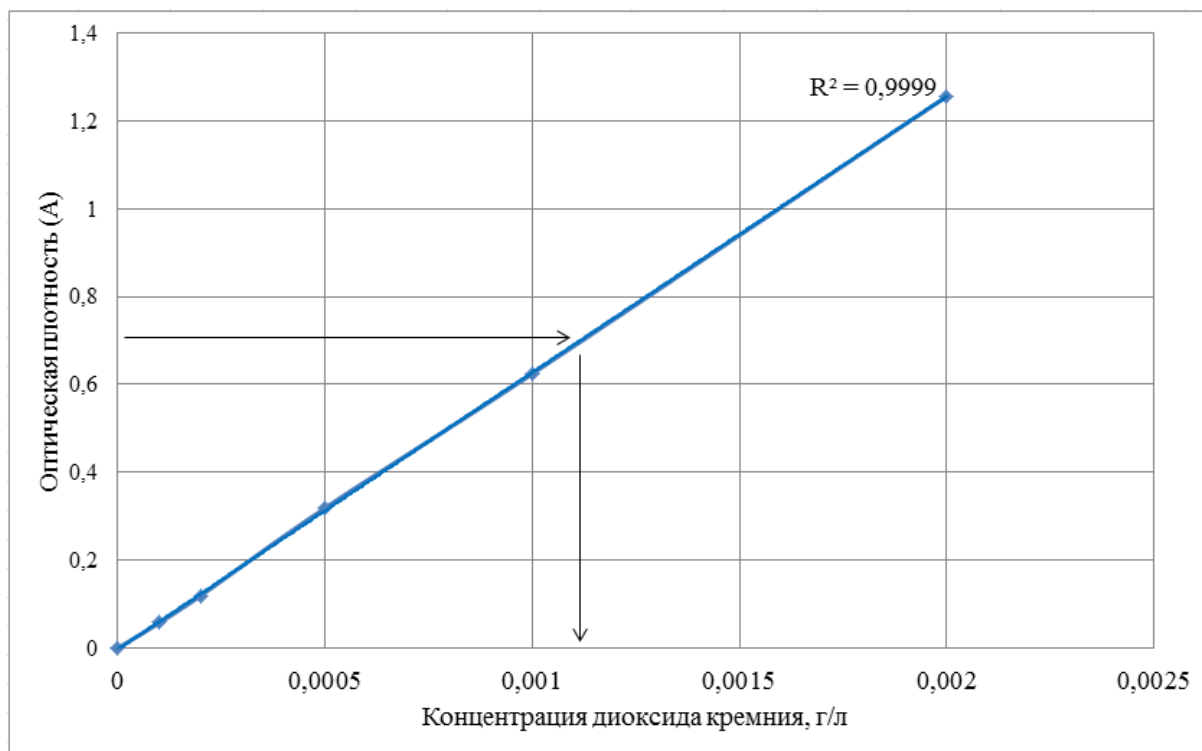


Рисунок 3.17 – Градуировочный график для определения содержания диоксида кремния в растворе

С использованием функциональной зависимости, концентрация диоксида кремния в исследуемом растворе определяется по формуле (3.3):

$$[SiO_2] = \frac{D \cdot \operatorname{tg} \alpha \cdot W \cdot 1000}{a \cdot b_3}, \quad (3.3)$$

где $[SiO_2]$ – определяемая концентрация диоксида кремния в алюминатном растворе, г/дм³;

D – оптическая плотность;

$\operatorname{tg} \alpha$ – тангенс угла наклона, равный отношению концентрации диоксида кремния к оптической плотности на градуировочной кривой;

W – объем мерной колбы, используемый для разбавления, см³;

a – аликвота, взятая на анализ из исходного раствора, см³;

b_3 – аликвота, взятая на анализ после разведения, см³.

Приведенные выше формулы, решенные относительно произведения аликвот ($a \cdot b_i$) будут иметь вид [65]:

$$\left\{ \begin{array}{ll} a \cdot b_1 = \frac{31 \cdot W}{[Na_2O]} & \text{- при оптимальном объеме } V=10 \text{ см}^3; \\ a \cdot b_2 = \frac{12,5 \cdot W}{[Al_2O_3]} & \text{- при оптимальном значении } (V_{ТрБ} - k \cdot V)=5 \text{ см}^3; \\ a \cdot b_3 = \frac{D_{cp} \cdot tg \alpha \cdot W \cdot 1000}{[SiO_2]} & \text{- где } D_{cp} \text{ – среднее значение оптической плотности колориметра.} \end{array} \right.$$

Для рассматриваемого случая исходный оборотный алюминатный раствор имел концентрацию по каустической щелочи 250 г/дм³ и каустический модуль $\alpha_k=3,5$. Оборотный алюминатный раствор дозировался из расчета получения $\alpha_k=1,65$, что соответствует концентрации оксида алюминия равной 250 г/дм³. Содержание диоксида кремния в алюминатных растворах после выщелачивания колеблется в пределах от 0 до 5 г/дм³.

Таким образом, подставляя данные значения, в приведенную выше систему уравнений, получим значения ($a \cdot b_i$) для выбранной колбы разведения. Это позволит отбирать из нее соответствующие аликвоты (b_i), отобрав из алюминатного раствора аликвоту (a) и переведя её в колбу разведения [65].

Выводы по третьей главе

1. Оборотные кремнещелочные растворы, полученные после стадии обескремнивания в способе «Термохимия-Байер» отличаются от алюминатных растворов глиноземного производствас повышенным значением каустического модуля ($\alpha_k=30-50$), при относительно малом содержании диоксида кремния и оксида алюминия по отношению к концентрации щелочи, что несомненно будет определять условия дальнейшей очистки таких растворов ввиду различий в достижении равновесного метастабильного состояния системы.

2. Согласно проведенным исследованиям по изучению достижения равновесного состава синтетических кремнещелочных растворов было установлено, что именно содержание Al_2O_3 , а не температура, изменяемая в интервале 25-70 °С, будет оказывать основное влияние на процесс обескремнивания, тем самым определять условия дальнейшей регенерации таких растворов. При увеличении в исходном растворе содержания оксида алюминия с 2,07 до 3,74 г/дм³, степень обескремнивания уменьшается ориентировочно в 1,5 раза. Это можно объяснить тем, что по мере увеличения содержания Al_2O_3 наблюдается повышение растворимости SiO_2 , за счет чего происходит прекращение процесса обескремнивания.

3. Переход из метастабильного в термодинамически устойчивое состояние кремнещелочных растворов происходит путем кристаллизации твердой фазы в виде гидроалюмосиликата натрия, при этом жидкая фаза обедняется по содержанию таких компонентов как: Na_2O , Al_2O_3 и SiO_2 , а концентрация этих компонентов в растворе достигает равновесного состояния. Анализ твердых фаз, полученных при определении равновесного состава кремнещелочных растворов, позволил установить наличие двух типов ГАСН: содалита и канкринита, а расчет весового соотношения в твердой фазе диоксида кремния к оксиду алюминия в среднем составил 1,07, что подтверждает предположение о том, что первая стадия обескремнивания протекает с образованием ГАСН состава, близкого к формуле $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1,7SiO_2 \cdot nH_2O$.

4. При проведении эксперимента по обескремниванию технологических кремнещелочных растворов при температурах 90°C и 170°C, как и при определении равновесного состояния синтетических кремнещелочных растворов, было получено аналогичное возрастание степени обескремнивания в 1,5 раза при снижении содержания оксида алюминия и увеличении температуры.

5. Известно, положительное влияние при введении карбонатов или ГАСНа при проведении обескремнивания алюминатных растворов. С этой целью, были исследованы показатели обескремнивания, при введении карбонатов в кремнещелочной раствор при температуре 90 °C, что не обеспечило положительных результатов. Исследования по определению влияния свежесажженного гидроалюмосиликата натрия показали аналогичные результаты. Увеличение температуры до 170 °C не дало желаемых результатов. В этих условиях наблюдается растворение гидроалюмосиликата и после некоторого снижения содержания оксида алюминия в растворе в течение одного часа начинается его возрастание.

6. На показатели второй стадии обескремнивания основное влияние оказывает количество вводимого оксида кальция. Проверка различных вариантов дозировки оксида кальция и способов их внесения, с вводом извести в одну или две стадии показала, что начиная с дозировки $CaO:SiO_2$ (мол.) равное 2:1 наблюдается увеличение скорости обескремнивания растворов, при этом увеличение продолжительности эксперимента не позволяет повысить глубину обескремнивания. При сравнении дробной дозировки извести и единовременной можно сделать вывод о нецелесообразности такого способа, так как за первоначальный период равный трем часам одноразовая добавка извести дает лучшие показатели процесса обескремнивания и составляет 84 % по сравнению с 72 %.

7. Сопоставление первой и второй стадий обескремнивания обратных кремнещелочных растворов показало, что за три часа первой стадии, выделяется в ГАСН порядка 70 % Al_2O_3 . И что особенно важно для процесса регенерации, на второй стадии оксид

алюминия осаждается из раствора лишь частично 10 %. Таким образом, невозможно достичь показателей необходимых для возврата оборотных кремнещелочных растворов в цикл переработки бокситов по способу «Термохимия-Байер».

8. Изучены влияние остаточного содержания диоксида кремния и оксида алюминия в оборотном щелочном растворе на показатели процесса обескремнивая следующих партий термоактивированного боксита. При наличии $11,8 \text{ г/дм}^3 \text{ SiO}_2$ в щелочном растворе степень обескремнивания снижается более, чем в 2 раза, что говорит о необходимости проведения регенерации таких растворов перед возвращением их в технологическую схему.

9. Подобраны параметры проведения процесса регенерации, на основании которых предложен способ двухстадийной регенерации оборотного кремнещелочного раствора, и подана заявка на изобретение, заключающееся в проведении карбонизации на первой стадии с выделением диоксида кремния и каустификации карбонатного раствора на второй.

10. Для проведения экспресс анализа жидкой фазы технологических алюминатных растворов была предложена методика отбора алиquot ($a/W/b_i$), которая позволяет при отборе одной общей первоначальной алиquotы (a) и применив необходимое разбавление в мерной колбе (W), отобрать вторую алиquotу (b_i) соответственно на определение $\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ}}$, $\text{Na}_2\text{O}_\kappa$, Al_2O_3 , SiO_2 .

ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПЕРЕХОДА НА ГЕНЕРАТОРНЫЙ ГАЗ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМОХИМИЯ-БАЙЕР

4.1 Применение процесса газификации на металлургических производствах

Принимая во внимание постоянно растущую конкуренцию в сфере добычи и производства глинозема и алюминия, на сегодняшний день поднимается вопрос не только совершенствования технологий, но и снижения энергозатрат и себестоимости получаемой продукции. Сравнительный анализ по энергопотреблению отечественных и зарубежных заводов показал, что на российских предприятиях расходуется в 7 раз больше энергии [25]. В первую очередь, это связано с качеством используемого сырья, которое в отличие от зарубежных месторождений, сильно разнится по качественным характеристикам. Однако, если данное обстоятельство трудно изменить, то процесс модернизации технологического процесса может оказаться достаточно эффективным способом для снижения капитальных затрат на производство. Одним из интересных направлений в сфере модернизации глиноземного производства является замена традиционного топлива, используемого для обжига, термической активации, процессов спекания. Выбор наиболее рационального энергоносителя позволит решить несколько задач одновременно: уменьшение материалоемкости, рациональное использование различных видов топлив (угля, мазута, природного газа). Данной тематике посвящено много научно-исследовательских работ, в частности в одной из них [54] предлагается в качестве технологического топлива использовать модифицированный бурый уголь с добавлением тяжелых нефтяных остатков, которые в свою очередь, не являются товарным продуктом, а в большей степени относятся к отходам. Это позволяет увеличить теплоту сгорания при равных значениях зольности и содержания летучих веществ.

Глобально процесс модернизация оборудования на действующем производстве всегда связан с капитальными вложениями на стадии инициации технологии, а также с длительным сроком “прогона”, что в свою очередь влияет на экономические показатели. Если же рассматривать процесс улучшения технологии с точки зрения применения более дешевого топлива, то процесс модернизации может быть менее ощутимым как для производства, так и для управляющего состава в целом, так как ощутимый экономический эффект может быть достигнут за счет изменения не всей технологической цепи, а лишь отдельной ее части.

Одним из ведущих направлений в данной области является применение дешевых малозольных бурых углей в качестве топлива. Оценочные данные такого внедрения говорят о том, что данное новшество приводит к снижению доли топлива при расчете себестоимости готовой продукции, однако использование твердого топлива связано с некоторыми

технологическими особенностями. В частности, следует учитывать влияние, образовавшейся в процессе горения, золы на технологический процесс. Кроме того, вопрос транспортировки твердого топлива для заполнения складов сопряжен связана со значительными затратами предприятия.

Перспективным направлением не только в области металлургии, но развития новых энергоресурсов является газификация угля. Одним из основных преимуществ процесса газификации является сравнительно малое негативное воздействие на экологическую обстановку, в результате образования меньшего количества вредных химических соединений, выбрасываемых в атмосферу, что приводит к снижению затрат на дорогостоящее газоочистительное оборудование. Также, при использовании генераторного газа в технологическом процессе исключаются операции золоудаления.

Состав и калорийность газа зависит от вида исходного твердого топлива и характеристик окислителя. Так, например, в качестве исходного сырья для газификации могут быть использованы бурые угли Канско-Ачинского бассейна, обладающие низкой теплотворной способностью (14,7-15,9 МДж/кг), высокой влажностью (порядка 30 % и выше) и содержанием летучих (около 45 %).

Выделяют 2 основные группы использования бурого угля: применение «благорожденного» бурого угля и так называемое «прямое» его использование после соответствующей подготовки, аналогичной подготовке каменных углей [87, 93]. Глобально технология современного производства сталкивается со следующими проблемами:

1. Для генераторного газа - целесообразность его применения по сравнению с природным газом, технологическое оформление и вопрос транспортировки до потребителя.
2. Для жидкого или твердого топлива- чрезмерная материалоемкость оборудования, ограниченные запасы, вопросы наиболее рационального использования сырья.

Применение генераторного газа известно миру уже давно. Еще в середине XX века генераторный газ был одним из основных источников энергии [41]. Однако с развитием технологий добычи и использования природного газа, использование генераторного газа потеряло свою актуальность. Все большее распространение получили стереотипы о достаточно высоких начальных инвестиционных расходах, оказывающих негативное влияние на экономическую эффективность проекта, помимо этого сюда входят расходы на подготовку исходного сырья, его газификацию, дальнейшую очистку газа. Несмотря на указанные недостатки, современное отношение к вопросам газификации несколько изменилось.

Применение низкокалорийного генераторного газа в качестве топлива на сегодняшний день не получило широкого распространения, в первую очередь из-за большой металлоемкости, и как следствие капиталоемкости оборудования, малой производительности устройств,

сложности контроля за процессом выработки и дальнейшего распределения газа потребителям. Однако данная ситуация начинает меняться. За последние годы мировые производители достигли впечатляющих результатов в сфере газогенерации и высказали идею серийного производства оборудования в широком мощностном диапазоне. С 2014 года наблюдается тенденция по снижению стоимости такого оборудования, тем самым лидеры данной области пытаются доказать достижение положительного экономического эффекта при использовании процесса газификации в народном хозяйстве, тем самым привлечь внимание промышленников.

Очевидным плюсом применения генераторного газа является прежде всего дешевизна биомассы (как основного источника для газификации в отличие от жидких видов топлива), однако данная технология позволяет решить ряд смежных вопросов: утилизацию древесных отходов, отходов сельскохозяйственных производств, бурого угля, резины и пр. Кроме того, для районов, не имеющих доступа к природному газу, газификация является наиболее рациональным экономически эффективным способом получения энергии [48].

В связи с постоянным развитием технологий и промышленности, мировое потребление энергии имеет тенденцию постоянного увеличения. В таких условиях, широкое распространение получило газообразное топливо, а именно природный газ, отличающийся сравнительно низкой себестоимостью добычи [17]. Даже учитывая транспортировку такого топлива до потребителя, его себестоимость остается конкурентоспособной относительно применения жидкого и твердого видов топлива. Кроме того, использование природного газа имеет положительный технологический эффект, а именно повышенные значения КПД для установок, возможность применения упрощенного типа автоматизационного контроля, экономичность в обслуживании оборудования, отсутствие операций золоудаления, меньшее по сравнению с другими видами топлива количество вредных выбросов. Несмотря на множество преимуществ, запасы природного газа все же ограничены, кроме того такое сырье является ценным не только для энергетической, но и для химической промышленности в качестве объекта синтеза широкого спектра соединений. Таким образом, если говорить о перспективах развития производства, повышении его эффективности, улучшении экологичности, вопрос развития новых альтернативных источников и технологий получения энергии занимает лидирующие позиции.

В качестве исходного сырья для процесса газификации, как уже было описано выше, могут быть использованы разнообразные материалы, среди которых присутствуют и вредные, опасные компоненты (например, резина, пластиковые отходы), но после некоторой подготовки их применение в данном процессе становится возможным. Также, существует возможность одновременного использования различных видов исходного сырья при так называемой смешанной загрузке реактора, либо создания комбинированного топлива, что приводит к

значительному снижению себестоимости и экономически оправданному замещению природного газа. Согласно приведенным данным расчетная экономия от такого внедрения составляет около 50 % [17].

Калорийности генераторного газа (зависит от типа исходного сырья, составляет примерно 7 МДж/м³), как известно, уступает показателям природного газа (32-33 МДж/м³), однако учитывая необходимое количество окислителя для образования газозвоздушной смеси (при сжигании природного газа требуется 9 частей воздуха, а при сжигании генераторного около 2 частей), получается, что калорийность газозвоздушных смесей примерно равны и соответственно могут быть взаимозаменяемы.

Гидравлические режимы работы установок, работающих на генераторном и природном газе совпадают, а суммарный объем продуктов сгорания остается практически неизменным. Однако стоит учитывать факт низкокалорийности генераторного газа, который отразится в количестве горелок, эквивалентных необходимой теплоте сгорания для процесса.

Для работы газогенераторов важным параметром является технология подачи дутья, которая во многом определяет экологические показатели процесса. Если фронт горения смещается по ходу дутья, то зона пиролиза находится за зоной горения, таким образом, газ загрязняется продуктами терморазложения, а токсичные вещества, сажа и смолистые вещества поступают в атмосферу. При соблюдении принципа «противотока», а именно когда фронт горения смещается навстречу дутью продукты пиролиза попадают в зону горения, где полностью разлагаются на H_2 , CO , CO_2 и H_2O .

Таким образом, использование генераторного газа способно обеспечить достойную конкурирующую базу для альтернативных, традиционных видов топлива. Его применение связано не только с улучшением экологических показателей на производствах, но и наиболее рациональным использованием природных топлив, развитием технологии газификации. Особое значение при проектировании процессов с использованием низкокалорийного топлива имеет создание печей предварительной термической обработки на рудниках, что приведет к снижению транспортных расходов, за счет удаления влаги и газов из исходного сырья.

Учитывая относительно невысокую теплотворную способность генераторного газа (4,2-6,7 МДж/м³), необходимо было изучить процесс его горения в условиях проведения стадии термической активации низкокачественного алюминийсодержащего сырья при его переработке по способу «Термохимия-Байер».

В связи с поставленной задачей по определению возможности перехода на генераторный газ в трубчатых вращающихся печах, используемых для проведения стадии термической активации в способе «термохимия-Байер» необходимо было произвести расчеты удельного расхода сырья и топлива, оптимальных размеров и параметров агрегата, а именно угла наклона,

скорости вращения, скорости газового потока. Также, важными параметрами являются температура и время пребывания обжигаемого боксита, которые зависят от технологического режима и определяют размеры аппарата [32].

В первую очередь необходимо было определить температурный режим процесса термической активации низкокачественного боксита, для чего были произведены лабораторные исследования по обжигу рассматриваемого материала в муфельной печи. Также, был произведен полный гранулометрический анализ исходного боксита, после чего были подготовлены несколько навесок с пропорциональным составом, что позволило установить зависимость насыпной плотности боксита от температуры обжига и определить необходимые для моделирования печи технологические параметры. Экспериментальные исследования по определению насыпной плотности проводились ввиду отсутствия производственных данных.

4.2 Исследование кинетики процесса термической активации боксита

Экспериментальные исследования по термической активации проводились на низкокачественных бокситах Вежаю-Ворыквинского месторождения Среднего Тимана крупностью 7 мм. Фракционный состав по крупности исходного боксита выполнялся на анализаторе ситовом ударном АС-200У (РОТАП) (НПК «Механобр-Техника») (рисунок 4.1).



Рисунок 4.1 –Анализатор ситовой ударный АС-200У (РОТАП)

Навеска боксита помещалась на верхнее сито и включался электромагнитный привод. По истечении определенного времени взвешивалась масса каждого класса крупности и определялся его выход (таблица 4.1). Графическое изображение результатов представлено на рисунок 4.2.

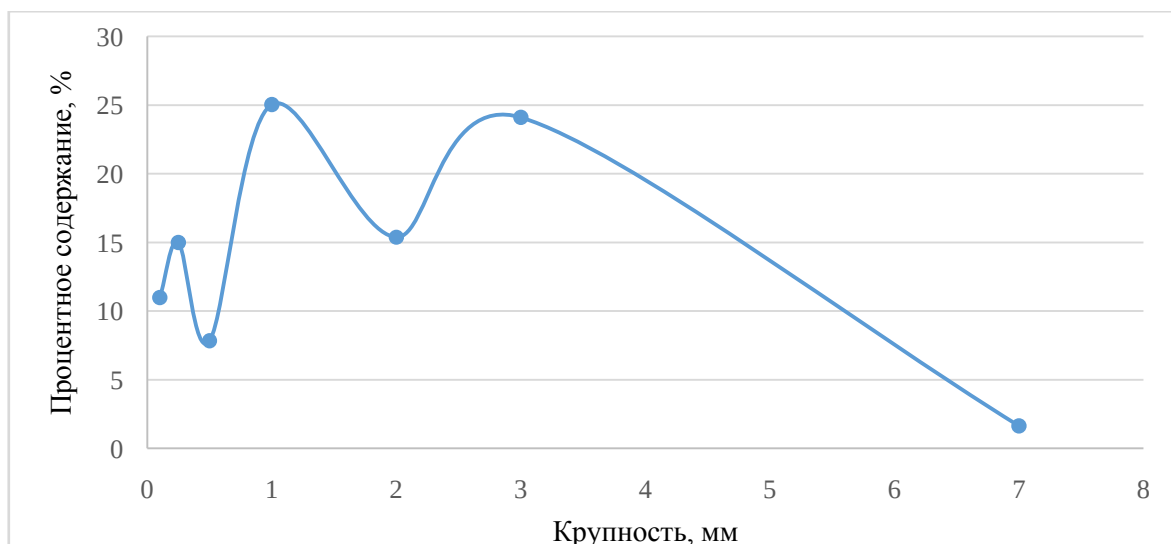


Рисунок 4.2 – Фракционный состав исходного боксита

Промежуточные результаты показали, что в боксите присутствует значительное количество частиц, обладающих крупностью более 3 мм. Для последующего изучения процесса образцы исходного боксита были подвергнуты измельчению до крупности 1 мм.

Таблица 4.1–Фракционный состав исходного боксита

Размер частиц, мм	-0,25	+0,25-0,50	+ 0,50-1	+1-2	+2-3	+3-7	+7	Σ
Выход класса, %	11,0	15,0	7,8	25,0	15,4	24,1	1,6	100

Химический состав исследуемого боксита был определен с помощью растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа (РЭМ и РСМА)(таблица 4.2).

Таблица 4.2 –Химический состав исследуемых образцов бокситов Вежаю-Ворыквинского месторождения

Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	FeO	TiO_2	CaO	ППП	μ_{Si}
42,1	13,54	21,04	2,4	2,27	0,34	13,17	3,11

Образцы боксита в пропорциональном процентном соотношении от исходного, измельчались в агатовой ступке до крупности -1 мм, после чего подвергались обжигу на никелевом поддоне в муфельной печи (рисунок 4.3).

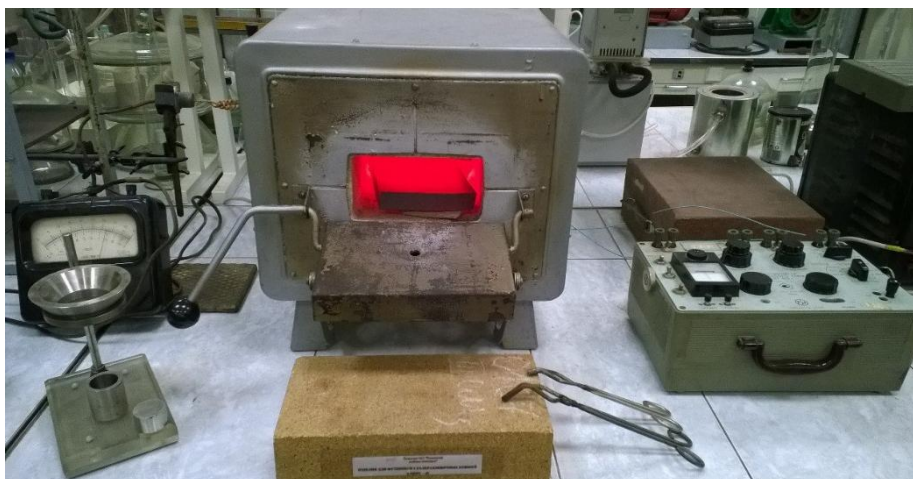


Рисунок 4.3 – Термическая активация боксита на никелевом поддоне

Контроль и регулирование температурного режима в муфельной печи осуществлялись при помощи хромель-алюмелевого термоэлектрического преобразователя, с подключенным к нему переносным потенциометром. Работа потенциометра основана на компенсационном методе измерения термоэлектродвижущей силы, при этом нет токовой нагрузки в цепи ТЭП, что позволяет исключить падение напряжения в цепи и исключить погрешности при измерении температуры. С целью более точного поддержания температурного режима в муфельной печи подача напряжения на ее нагревательный элемент осуществлялась регулятором напряжения РНО.

По достижении определенной температуры обжига вплоть до 1000 °С образцы извлекались из пространства печи, охлаждались и использовались для определения насыпной плотности. Значение насыпной плотности определяется с помощью прибора волюмометра (рисунок 4.4).



Рисунок 4.4 – Измерение насыпной плотности обожженного боксита на волюмометре

В соответствии со стандартом [18], согласно которому обожженный при определенной температуре материал просыпается через сито (размер ячейки 1 мм) с высоты 10 см в металлический цилиндр, известного объема. Излишки материала снимаются с цилиндра плоской шайбой, и насыпная плотность определяется по отношению массы к занимаемому ей объему (рисунок 4.5). Результаты экспериментов и расчетов сведены в таблице 4.3:



Рисунок 4.5 –Порядок определения насыпной плотности материала

Таблица 4.3 – Насыпная плотность боксита при различной температуре обжига

t, °C	25	85	100	230	320	400	450	500	600	700	826	900	1000
ρ , т/м ³	1,36	1,36	1,36	1,36	1,33	1,31	1,31	1,31	1,26	1,26	1,27	1,27	1,31

Графическая функциональная зависимость изменения насыпной плотности боксита, обожженного при различной температуре, представлена на рисунке 4.6.

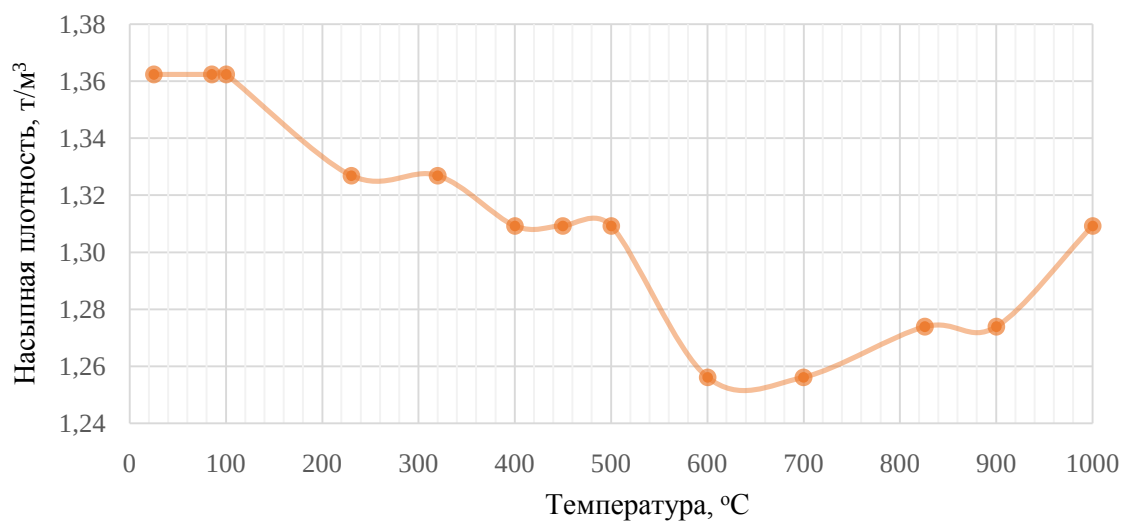


Рисунок 4.6 –Динамика изменения насыпной плотности по мере роста температуры обжига боксита

Согласно графику, увеличение температуры, начиная со 100 °C, способствует уменьшению показателя насыпной плотности исследуемого боксита. Это объясняется испарением внешней влаги, входящей в состав боксита. После достижения 230-320 °C, наблюдается временное постоянство насыпной плотности за счет полностью удаленной внешней влаги и недостаточной температуры для начала структурных превращений в минералах, входящих в состав боксита. Затем при температурах 320-600 °C происходит постепенное изменение структуры минералов: разложение бемита и диаспора, до наступления равновесия. Дальнейшее увеличение температуры приводит к росту насыпной плотности

материала. Переходя через порог в 700 °С, в структуре минералов боксита происходят изменения, а именно: окисление двухвалентной формы железа, разложение соединений железа и каолинита, приводящих к образованию других соединений. Помимо этого, высокая температура провоцирует разрушение более прочных структур группы шамозитов.

4.3 Расчет процесса горения и печи для термической активации бокситов

При изучении процесса термической активации следует учитывать множество факторов, которые на основании исходных положений комплексной теории работы металлургических печей Д. А. Диомидовского, состоят не менее чем из пяти процессов: технологический, энергетический, теплообменный, аэромеханический и механический.

Таким образом, для рассмотрения процесса термической активации бокситов в трубчатых вращающихся печах изначально были определены основные технологические особенности используемого для обжига материала (технологический процесс). При обжиге из шихты в активированный продукт переходят все компоненты, кроме CO_2 и H_2O , которые полностью уходят в газы (аэродинамический и теплообменный процессы). В процессе термической активации боксита оксид железа (II) окисляется до оксида железа (III). Как было указано ранее, при повышении температуры каолинит претерпевает некоторые структурные превращения: образование метакаолинита, с дальнейшим преобразованием его в термодинамически устойчивый муллит, а также получение гамма модификации Al_2O_3 и аморфный SiO_2 .

В глиноземной промышленности для проведения таких пирометаллургических процессов как спекание и кальцинация используются два типа печей. Это хорошо себя зарекомендовавшие и имеющие обширное применение трубчатые вращающиеся печи и более прогрессивные, но менее распространенные печи кипящего слоя (КС) для кальцинации глинозема. Для термической активации наиболее подходящими являются трубчатые вращающиеся печи. По аналогии с расчетом размеров печи спекания или кальцинации определяющими являются следующие величины:

1) Предварительный расчет углеродистого топлива.

При расчете процесса горения топлива следует учитывать следующие показатели: количества воздуха, поступающего на горение, состав и количество образующихся газообразных продуктов, теплотворность топлива, температура горения. Как правило, расчет ведется либо на 1 кг твердого и жидкого топлива, либо на 1 м³ газообразного рабочего топлива. Наиболее быстро, но с наименьшей точностью можно выполнить расчеты графическим методом. Более точным является аналитический метод, но очень часто выполняемый без учета

совместного протекания реакций диссоциации диоксида углерода и паров воды. Для учета совместного протекания данных реакций академиком Н.С. Курнаковым был предложен графоаналитический метод, который является наиболее точным, но к сожалению, трудно реализуемый с использованием программы MSExcel. Нами была поставлена и выполнена задача аналитического решения системы нелинейных уравнений, которые не обладали изначально признаком сходимости.

Для моделирования процессов горения в трубчатой вращающейся печи был выбран генераторный газ, полученный из сланца, следующего состава, %об. (таблица 4.4).

Таблица 4.4 – Состав сухого генераторного газа

Компонент	H ₂	CO	CO ₂	H ₂ S	O ₂	N ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	Σ
Состав сухого г. газа, % об.	8,2	7,6	15	0,8	1,1	63,1	2,5	0,3	0,2	0,2	0,4	0,3	0,3	100

Принимаем влажность рабочего топлива $W = 10 \text{ г/м}^3$ и пересчитываем на состав влажного газа в % по объему (таблица 4.5).

Таблица 4.5 – Состав рабочего топлива

Компонент	H ₂	CO	CO ₂	H ₂ S	O ₂	N ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	H ₂ O	Σ
Состав влажного г. газа, % об.	8,1	7,5	14,8	0,8	1,1	62,3	2,5	0,3	0,2	0,2	0,4	0,3	0,3	1,2	100

При сжигании газообразного топлива, коэффициент избытка воздуха, как правило, принимается в пределах 1,05-1,10 [21]. Для приведенных ниже расчетов коэффициент избытка воздуха был взят $\alpha=1,05$. Основные расчетные параметры процесса горения сведены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Параметры процесса горения

Характеристика	Значение
Теплотворная способность Q_p^H , МДж/м ³	4,44
Коэффициент избытка воздуха, α	1,05
Теоретическое количество воздуха $L_{\text{теор.}}$, м ³ /м ³	1,05
Количество образующихся газообразных продуктов горения V_g , м ³ /м ³	1,98

Продолжение таблицы 4.6

Состав продуктов горения, в об. дол.:	
CO ₂	0,151·(1-x)
CO	0,151x
H ₂ O	0,106·(1-y)
H ₂	0,106y
O ₂	0,076x+0,053y+0,0053
N ₂	0,733
SO ₂	0,004
Примечание – x и y – коэффициенты диссоциации соответственно CO ₂ и H ₂ O.	

Ввиду того, что калориметрическая температура горения практически недостижима из-за расхода тепловой энергии, идущей на частичную диссоциацию продуктов горения, следует рассчитать теоретическую температуру или температуру продуктов сгорания топлива при частичной диссоциации диоксида углерода и водяного пара [44]. Для определения теоретической температуры процесса горения, необходимо учитывать, что в продуктах сгорания присутствуют не только CO₂ и H₂O, но и O₂, CO, H₂. При этом должно установиться равновесие (рисунок 4.7):

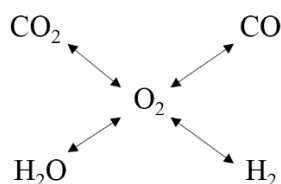


Рисунок 4.7 – Динамическое равновесие между основными частями

Следовательно, при решении задачи необходимо принять во внимание наличие трех неизвестных: температуры, степени диссоциации диоксида углерода и паров воды, которым соответствуют три уравнения (4.1):

$$\left\{ \begin{array}{l} Q_{\text{н}}^{\text{p}} = t \cdot \sum V_i \cdot C_i \\ \lg K_1 = f_1 \cdot (t) \\ \lg K_2 = f_2 \cdot (t) \end{array} \right. \quad (4.1)$$

Решение этой системы может быть достигнуто графо-аналитически способом, предложенным Н.С. Курнаковым. Задаваясь различными значениями коэффициента диссоциации, определяют соответствующую данному значению коэффициента диссоциации температуру продуктов сгорания. По полученным точкам строят кривую в координатах степень

диссоциации – температура. Затем, задаваясь значениями температур, определяют из уравнения равновесия значения коэффициентов диссоциации. Пересечение двух кривых дает значения температуры и степени диссоциации, удовлетворяющие системе уравнений. [26, 52, 77].

Проиллюстрируем предлагаемый нами аналитический метод расчета теоретической температуры горения [79]:



Вычитая из реакции (4.3) реакцию (4.2) получаем:



Константы равновесия реакций (4.2) и (4.4) равны:

$$K_1 = \frac{(CO_2)^2}{(CO)^2 \cdot (O_2)} = \frac{(1-x)^2 \cdot (1+0,5CO_2 \cdot x + 0,5H_2O \cdot y)}{x^2 \cdot (0,5CO_2 \cdot x + 0,5H_2O \cdot y + O_2)} \quad (4.5)$$

$$K_3 = \frac{(CO) \cdot (H_2O)}{(CO_2) \cdot (H_2)} = \frac{x \cdot (1-y)}{(1-x) \cdot y} \rightarrow y = \frac{x}{K_3 \cdot (1-x) + x} \quad (4.6)$$

где x , y соответственно степени диссоциации CO_2 и паров H_2O .

Введем новую величину (z) и составим систему уравнений, обладающую признаком сходимости, для решения которой воспользуемся методом последовательных приближений (формулы (4.7)).

1. Принимаем значение x_1 и находим

$$y_1 = \frac{x_1}{K_3 \cdot (1-x_1) + x_1}$$

2. Вычисляем

$$z_1 = \frac{(1+0,5CO_2 \cdot x + 0,5H_2O \cdot y)}{(0,5CO_2 \cdot x + 0,5H_2O \cdot y + O_2)}, \quad (4.7)$$

но так как

$$z_1 = \frac{K_1 \cdot x^2}{(1-x)^2},$$

то

$$x_2 = \frac{-z_1 \pm \sqrt{K_1 \cdot z_1}}{(K_1 - z_1)}$$

и так далее до заданного значения $[\pm \Delta x] = x_n - x_{n+1}$.

Искомую теоретическую температуру процесса горения при данном теплосодержании можно найти по формуле (4.8), воспользовавшись для этого значениями средних теплоемкостей газов для различных температурных интервалов, приведенных в виде таблиц в справочной температуре:

$$t = \frac{i_0}{\sum \bar{C}_i \cdot V_i} \quad (4.8)$$

Нами предложено воспользоваться нижеприведенной формулой (4.9):

$$t = \frac{i_0}{\sum V_i \left(a_i + \frac{1}{2} b_i (T + 273) + \frac{c_i}{273T} \right)}, \quad (4.9)$$

где: i_0 – теплосодержание продуктов горения, кДж/м³;

V_i – объемная доля продукта горения или его парциальное давление;

$c_{i(газа)} = a_i + \frac{1}{2} b_i (T + 273) + \frac{c_i}{273T}$ – средняя теплоемкость продукта горения в интервале

температур от 273 К до Т К, в кДж/(м³·К);

a_i, b_i, c_i – коэффициенты из справочника термодинамических величин.

Таким образом, предлагаемый алгоритм нахождения теоретической температуры процесса горения сводится к чисто аналитическому решению, позволяющему провести расчет с помощью пакета MS Excel.

Определение теоретической температуры процесса горения, получаемой в результате сжигания генераторного газа показала возможность проведения термической активации в способе «Термохимия-Байер» (Приложение А).

Принимая данные заводской практики для действующих трубчатых вращающихся печей для получения бокситового спёка, как наиболее близкий для исследуемого процесса, был определен предварительный расход генераторного газа, который для термической активации 100 кг боксита составил 84,5 м³.

2) Диаметр печи

Выбор диаметра трубчатой вращающейся печи связан с аэромеханическим процессом, оказывающим влияние как на теплообмен в печи, так и на технологические параметры термической активации бокситов. При принятом сравнительно невысоком пылеуносе 20 % скорость газов в печи должна быть умеренной, поэтому принимаем ее равной 5 м/сек. Диаметр определяем по формуле (4.10):

$$D = 1,13 \sqrt{\frac{V_t}{\omega_t}}, \text{ м} \quad (4.10)$$

где V_t – средний объем газов в печи, м³/сек;

ω_t – скорость газов в печи, м/сек.

Согласно расчетам (Приложение Б) диаметр составил 2,43 м. Для дальнейших вычислений по проектированию трубчатой печи приняли $D = 2,5$ м, что соответствует конструкционным особенностям.

Наружный диаметр, учитывая толщину футеровки, состоящей из 250 мм шамотного кирпича, 30 мм теплоизоляции и 20 мм кожуха составит (формула (4.11)):

$$D_{нар.} = 2,5 + 0,25 \cdot 2 + 0,03 \cdot 2 + 0,02 \cdot 2 = 3,1 \text{ м} \quad (4.11)$$

3) Длина печи

Расчет длины трубчатой вращающейся печи обусловлен теми физико-химическими процессами, определяющими работу аппарата по зонам: сушки (испарения влаги), подогрева шихты, кальцинации и охлаждения.

Ввиду того, что для каждой из перечисленных зон характерны определенные процессы, то при расчетах учитываются следующие параметры:

- теплотребление материала q , ккал/т;
- состав газовой фазы при протекании технологического процесса с учетом горения топлива;
- коэффициент заполнения печи материалом;
- скорость удаления влаги
- условия теплообмена

Суммарная длина печи рассчитывается из условий теплообмена по зонам и проверяется затем по времени пребывания материала в печи. Расчет длины печи с учетом указанных параметров приведен в Приложении Б.

Полученные технологические параметры и тепловой баланс печи. Полученные технологические параметры печи позволили составить тепловой баланс процесса термической активации боксита в трубчатой вращающейся печи (таблица 4.7) и проверить достоверность принятого расхода генераторного газа.

Таблица 4.7 – Статьи прихода и расхода тепла в трубчатой вращающейся печи, работающей на генераторном газе

Приход тепла					Расход тепла				
№	Статьи прихода тепла	ккал	МДж	%	№	Статьи расхода тепла	ккал	МДж	%
1	Тепло от горения топлива	89746	376,04	94,1	1	Физическое тепло обожж. боксита	46108	193,19	48,4
2	Физическое тепло шихты	1880	7,88	2,0	2	Физическое тепло пыли	4129	17,30	4,3

Продолжение таблицы 4.7

3	Физическое тепло воздуха	549	2,30	0,6	3	Тепло эндотермических процессов	18830	78,90	19,8
4	Физическое тепло топлива	545	2,28	0,6	4	Тепло отходящих газов	17448	73,11	18,3
5	Тепло экзотермических процессов	2616	10,96	2,7	5	Потери во внешнюю среду	8955	37,52	9,4
					6	Невязка баланса	135	0,57	0,1
Итого		95335	399,45	100	Итого		95335	399,45	100

При сравнении статей прихода и расхода, невязка баланса составила:

$$95470 - 95335 = 135 \text{ ккал, что является } 0,1 \text{ \%}.$$

В таблице 4.8 сведены технические показатели трубчатой вращающейся печи для термической активации бокситов.

Таблица 4.8 – Технические показатели трубчатой вращающейся печи

Внутренний диаметр печи, м	2,5
Наружный диаметр печи, м	3,1
Длина печи, м	46
Угол наклона барабана, град.	2
Число оборотов барабана в минуту	0,8
Производительность печи по бокситу, т/сутки	300
Расход топлива (условного) м ³ /сутки	253500
Температура отходящих газов, °С	250
Температура термоактивированного боксита на выходе из печи, °С	800
Выход продуктов по отношению к сухому бокситу, %:	
обожженного боксита	87,1
пыли	24,96

Чертеж трубчатой вращающейся печи для термической активации боксита с выделенными зонами и характерными для этих зон температурами твердой и газовой фаз приведена на рисунке 4.8

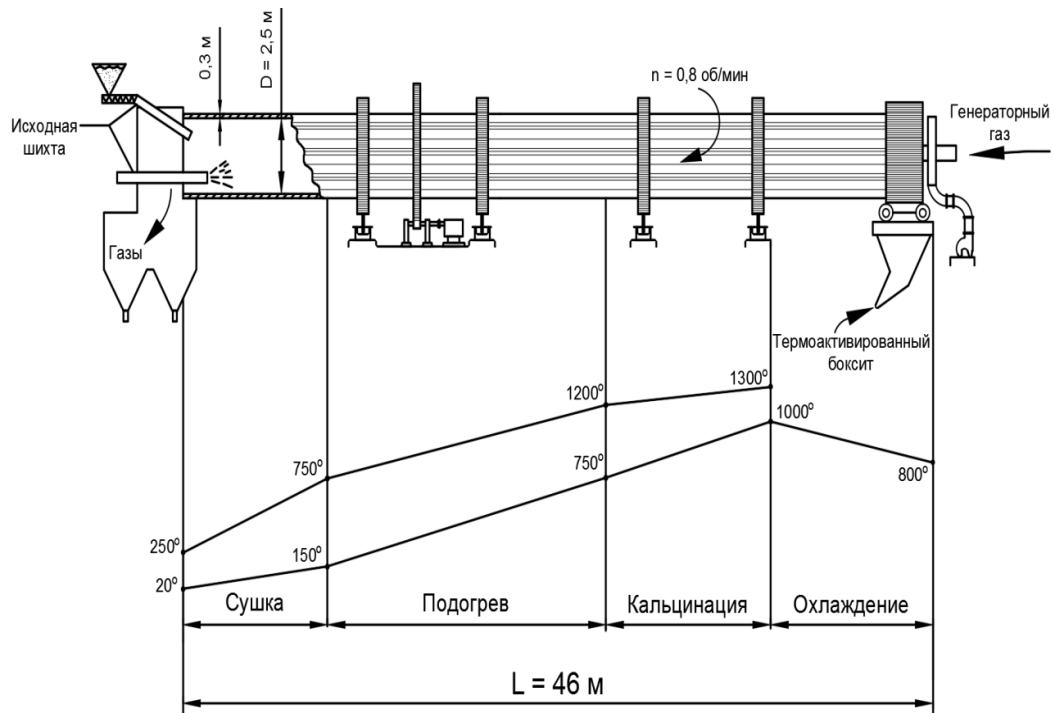


Рисунок 4.8– Чертеж трубчатой вращающейся печи для термоактивации бокситов

Выводы по четвертой главе

1. Доказана принципиальная возможность применения низкокалорийного синтез-газа в промышленных печах для таких процессов глиноземного производства, как: спекание шихты, кальцинация глинозема и известняка, активирующий обжиг боксита с позиции достижения необходимого температурного режима для указанных процессов и отсутствия зольного остатка при сжигании газообразного топлива.

2. Изменение такого важного технологического параметра как насыпная плотность обжигаемого боксита носит сложный экстремальный характер, который можно объяснить изменениями, происходящими с бокситообразующими минералами, характерными для каждой зоны печи: для зоны сушки - испарение внешней влаги, для зоны подогрева – удаление кристаллогидратной влаги и начальное разложение минералов, таких как бемит и диаспор, для зоны кальцинации – разложение основных кремнийсодержащих минералов (каолинит, шамозит), окисление двухвалентных форм железа, что приводит к образованию других соединений.

3. Для расчета температуры процесса горения топлива, независимо от его агрегатного состояния была составлена система нелинейных уравнений, обладающих признаком сходимости и позволяющая воспользоваться методом последовательных приближений, а при составлении расходной части теплового баланса использовались не

таблицы средних удельных теплоемкостей ($\bar{c}_i$), а термодинамические данные изменения теплоемкости в зависимости от температуры $c_p = f(T)$:

$$\bar{c}_i = \frac{\Delta H_T^0}{T_2 - T_1} = a_i + \frac{1}{2} \cdot b_i (T_2 - T_1) + c_i \cdot \frac{1}{T_2 \cdot T_1}$$

4. Основываясь на теории комплексной работы промышленных печей, предложенной впервые Дмитрием Александровичем Диомидовским, был разработан аналитический алгоритм расчета трубчатой вращающейся печи для обжига низкокачественных бокситов, который позволяет производить моделирование процесса термической активации сырья с помощью стандартных программных пакетов (MSExcels).

ГЛАВА 5 ОЦЕНКА ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ

5.1 Оценка экологических показателей процесса термической активации

Эволюция использования топлива в печах для спекания бокситов происходила в следующем порядке: изначально применялся уголь, предварительно измельченный до пылевидного состояния, затем с развитием нефтеперерабатывающей промышленности появилась возможность использования мазута в качестве топлива, в настоящее время особое внимание уделяется процессу газификации страны и использованию природного газа для промышленных нужд.

Для трубчатых вращающихся печей, работавших на пылеугольном топливе пирометрический коэффициент находился в диапазоне 65-80 %, переход на природный газ позволил увеличить этот показатель до 85 %. Таким образом, замена традиционного топлива на газообразное повышает эффективность работы теплового агрегата.

Говоря о газообразном топливе, чаще всего подразумевается природный газ, однако в условиях отсутствия подвода газа, его выбор является нецелесообразным. В проводимой работе объектом исследования являлся генераторный газ или синтез – газ (см. главу 4), так как теоретически данный вид топлива считается экологически чистым (таблица 5.1) [83]. Предложенное газообразное топливо получается в результате процесса газификации твердых материалов (в нашем случае сланца) в газогенераторе.

Таблица 5.1 – Состав дымовых газов при сжигании различных видов топлива

Вид топлива	Удельные показатели выделения вредных веществ, кг/т, кг/ тыс. м ³			
	Твердые частицы	Оксид серы	Оксид углерода	Оксид азота
Угли донецкие	67,6	50,4	49,0	2,21
кузнецкий	53,6	7,2	51,3	2,23
карагандинский	75,2	14,4	43,9	1,97
воркутинский	67,2	14,4	45,5	2,17
подмосковный	70,4	48,6	25,8	0,95
Торф	32,6	1,8	24,0	1,25
Дрова	21,2	-	30,1	0,78
Мазут высокосернистый	6,0	54,9	37,7	2,46
Мазут малосернистый	5,6	5,9	37,7	2,57
Печное бытовое топливо	6,0	56,8	37,7	2,61
Газ	-	-	12,9	2,16

Генераторный газ состоит из таких горючих газов как: CO ; H_2 и C_nH_{2n+2} , инертных газов, среди которых преобладают CO_2 и N_2 , а также в состав входят пары воды и небольшое количество твердых частиц. Теплотворная способность и жаропроизводительность генераторного газа зависит от вида исходного сырья и типа дутья, и отличаются невысокими значениями относительно традиционных видов топлив (3,6-10,7 МДж/кг) [22]. Таким образом, относительно низкие температуры горения генераторных газов обеспечивают снижение содержания оксидов азота в продуктах сгорания

С точки зрения охраны окружающей среды применение технологии газификации с получением синтез-газа носит сравнительно малый характер негативного воздействия на экологическую обстановку, так как исходное сырье и продукты реакций находятся в относительно низкотемпературных зонах (окисления и восстановления), где термическому разложению подвергаются полициклические ароматические углеводороды, включая диоксины. Кроме того, при сжигании синтез-газа образуется меньшее количество дымовых газов, которые соответственно требуют меньших затрат на очистку. А 100 % конверсия углерода соответствует минимальному недожогу топлива.

Состав выбранного генераторного газа приводится в главе 4 диссертационной работы (стр. 90). При работе печей на генераторном газе вредные выбросы от печи производятся в тех же количествах, что и от природного газа – CO и NO_x , но их концентрации ниже, топливо сжигается без остатка. Расчет выбросов загрязняющих веществ (SO_2 и NO_x) производился в соответствии с методиками [8, 51].

Расчет выбросов загрязняющих веществ

$$B_{ycm} = V \cdot \rho = 10560 \cdot 1,259 = 13300 \frac{м^3}{ч} = 13,3 \frac{м^3}{ч} = 3694 \frac{л}{с} \quad (5.1)$$

Годовой коэффициент нагрузки определяется по формуле (5.2)

$$K = \frac{\tau}{8760} = \frac{5928}{8760} = 0,67 \quad (5.2)$$

где τ – время работы печи, ч/год.

Расход топлива за год определяется по формуле (5.3)

$$B = B_{ycm} \cdot 3600 \cdot \tau = 13,3 \cdot 5928 = 78800 \frac{м^3}{год} \quad (5.3)$$

По технологическим расчетам образуется 1,71 кг сернистого ангидрида в час. Отсюда количество выбросов сернистого ангидрида M_{so2} (г/с) будет:

$$M_{so2} = 1,71 \cdot 1000 / 3600 = 0,48 \text{ г/с}$$

Валовое количество выбросов сернистого ангидрида M_{so2} (т/год) (формула (5.4)):

$$M_{so2} = 0,48 \cdot 3600 \cdot 5928 \cdot 10^{-6} = 10 \text{ т/год} \quad (5.4)$$

Массовая концентрация сернистого ангидрида C_{so2} (г/м³) в уходящих газах (формула (5.5)):

$$C_{so2} = \frac{10^3 \cdot M_i}{B_{ycm} \cdot V_z \cdot (1 - \frac{q_4}{100})} = \frac{10^3 \cdot 0,48}{3694 \cdot 6,46 \cdot (1 - 0,07)} = 0,022 \text{ мг/м}^3 \quad (5.5)$$

где V_r – объем отходящих газов при сжигании 1 м³ топлива в печи.

Предельно допустимая концентрация (ПДК) сернистого ангидрида в воздухе населенных пунктов составляет 0,05 мг/м³ (среднесуточная), в воздухе рабочей зоны 10 мг/м³ [8]. Таким образом, полученное значение выбросов сернистого ангидрида не превышает ПДК.

Расчетное количество оксида азота M_{NOx} (г/с) (формула (5.6)):

$$M_{NOx} = B \cdot K_{NO2} \cdot (1 - \frac{q_4}{100}) \cdot \beta_1 \cdot (1 - \varepsilon \cdot r) \cdot \beta_2 \cdot \beta_3 \cdot \varepsilon_2 \cdot (1 - \eta_{az} \cdot \frac{n_0}{n_k}) \cdot k_n, \quad (5.6)$$

где B – расход условного топлива в час,

K_{NO2} – коэффициент, характеризующий выход оксидов азота

$$\left(K_{NO2} = 7,5 \cdot \frac{D_{\phi}}{50 + D_n} = 7,5 \cdot \frac{500}{50 + 500} = 6,82 \right);$$

q_4 – потери тепла от механической неполноты сгорания топлива 0,27 %;

β_1 – коэффициент, учитывающий влияние на выход оксида азота качества сжигаемого топлива, равен 1;

β_2 – коэффициент, учитывающий конструкцию горелок, для вихревых равен 1;

β_3 – коэффициент, учитывающий вид шлакоудаления, при твердом равен 1;

ε_2 – коэффициент, характеризующий уменьшение выбросов оксидов азота при подаче части воздуха помимо основных горелок при условии сохранения избытка воздуха, равен 1;

r – степень рециркуляции дымовых газов, равен 0;

η_{az} – доля оксида азота, улавливаемая в азотоочистной установке;

n_0 и n_k – длительность работы азотоочистной установки, ч/год;

k_n – коэффициент пересчета.

$$M_{NOx} = 1,6 \cdot 6,82 \cdot \left(1 - \frac{0,07}{100} \right) \cdot 1 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 0,278 = 3,03 \text{ г/с}$$

Валовое количество выбросов оксида азота M_{NOx} (г/с) определяется по формуле (5.7):

$$M_{NOx} = 3,03 \cdot 3600 \cdot 5928 \cdot 10^{-6} = 64,7 \text{ мг/с} \quad (5.7)$$

Массовая концентрация оксида азота C_{NOx} (г/м³) в уходящих газах) определяется по формуле (5.8):

$$C_{NOx} = \frac{10^3 \cdot M_i}{B_{ycm} \cdot V_z \cdot (1 - 0,07)} = \frac{10^3 \cdot 3,03}{3694 \cdot 6,46 \cdot (1 - 0,07)} = 0,13 \text{ мг/м}^3 \quad (5.8)$$

Предельно допустимая концентрация (ПДК) оксида (диоксида) азота в воздухе населенных пунктов составляет 0,085 (0,6) мг/м³, в воздухе рабочей зоны 5,0 (2,0) мг/м³ [7]. Таким образом, количество образующихся соединений азота не превышает ПДК рабочей зоны.

5.2 Расчет экономического эффекта термической активации при использовании генераторного газа

В данной работе рассматривается возможность применения альтернативного вида топлива, а именно генераторного газа. Для оценки экономической эффективности перехода на генераторный газ был произведен сравнительный анализ технико-экономических показателей путем сопоставления:

- Генераторный газ – пылеугольное топливо;
- Генераторный газ – мазут;
- Генераторный газ – природный газ;
- Генераторный газ – термоактивация боксита на руднике.

1. Генераторный газ – угольная пыль.

Для произведения расчетов необходимо была задаться следующими исходными данными (Таблица 5.2):

Таблица 5.2 – Исходные данные

Цена угольной пыли (с НДС и доставкой по ж/д путям)	3,35руб/кг
Цена генераторного газа (с НДС)	0,5руб/м ³
Теплотворная способность пылеугольного топлива	21,8 МДж/кг
Теплотворная способность генераторного газа	4,45 МДж/м ³
КПД печи при работе на пылеугольного топлива	85 %
КПД печи при работе на генераторном газе	90 %
Производительность печи по обожженному бокситу	300 т/сутки
Потребление угольной пыли	1750 кг/час
Потребление генераторного газа	10560 м ³ /час
Среднечасовое потребление электроэнергии при работе печи	206 кВт
Количество рабочих дней	310
Время работы печи	7440 ч/ год
Стоимость 1 кВт·ч (с НДС)	3,9 руб.

По имеющимся данным произведем расчет затрат на два вида топлива (без учета прокладки газопровода и строительства газогенераторов на руднике):

$$З_{н.у.} = 1750 \cdot 7440 \cdot 3,35 + 206 \cdot 7440 \cdot 3,9 = 49594 \text{ тыс. руб/год}$$

$$З_{г.г.} = 10560 \cdot 7440 \cdot 0,5 + 206 \cdot 7440 \cdot 3,9 = 45260 \text{ тыс. руб/год}$$

Прибыль за счет использования генераторного газа составит:

$$\Delta \mathcal{E} = З_{у.г.} - З_{г.г.} = 49594 - 45260 = 4334 \text{ тыс. руб/год}$$

Если говорить о транспортировке генераторного газа к пункту переработки боксита, то предполагаемые расчеты на строительство газопровода при следующих технологических условиях составят (Таблица 5.3):

Таблица 5.3 – Данные для расчета строительства газопровода

Расход генераторного газа	10560 м ³ /час	
Избыточное давление	20 атм	
Температура газа	20 °С	
Максимально допустимая скорость газа в газопроводе высокого давления	25 м/с	
Расчетный диаметр газопровода	88 мм	
Сметная стоимость строительства 1 км трубопровода (газ, вода) из стали при диаметре 88 мм	Стоимость земляных работ, руб	270000
	Стоимость сварочно-монтажных работ, руб	760000
	Стоимость труб, руб	370000
	Стоимость материалов деталей, руб	15000
	Общая стоимость строительства, руб	1415000

Общая стоимость 1 км газопроводной трубы, диаметром 88 мм, составила 1,415 млн. рублей. и при расположении газогенератора в 100 км от рудника можно рассчитать окупаемость строительства при 100 %-ной отдаче полученной прибыли при переходе от пылеугольного топлива к генераторному газу составит:

$$B = 1415 \cdot 100 / 4334 = 33 \text{ года}$$

2. Генераторный газ – мазут.

Аналогично был произведен расчет эффективности применения генераторного газа вместо мазута при следующих исходных данных (Таблица 5.4)

Таблица 5.4 – Исходные данные

Цена мазута (с НДС и доставкой)	12руб/кг
Цена генераторного газа (с НДС)	0,5руб/м ³
Теплотворная способность мазута	38МДж/кг
Теплотворная способность генераторного газа	4,45 МДж/м ³
КПД печи при работе на мазуте	80 %
КПД печи при работе на генераторном газе	90 %
Производительность печи по обожженному бокситу	300 т/сутки
Потребление генераторного газа	10560 м ³ /час
Потребление мазута	1180 кг/час
Среднечасовое потребление электроэнергии при работе печи	206 кВт
Количество рабочих дней	310
Время работы печи	7440 часов в год
Стоимость 1 кВт·ч (с НДС)	3,9 руб.

$$Z_{\text{мазута}} = 1180 \cdot 7440 \cdot 12 + 206 \cdot 7440 \cdot 3,9 = 111320 \text{ тыс. руб/год}$$

$$Z_{\text{г.г.}} = 10560 \cdot 7440 \cdot 0,5 + 206 \cdot 7440 \cdot 3,9 = 45260 \text{ тыс. руб/год}$$

Прибыль за счет использования генераторного газа составит:

$$\Delta Z = Z_{\text{мазута}} - Z_{\text{г.г.}} = 111320 - 45260 = 66000 \text{ тыс. руб/год}$$

Как было рассчитано ранее стоимость строительства трубопровода, протяженностью 100 км, составила 141,5 млн. рублей. Окупаемость данной замены произойдет через:

$$B = 141,5 / 66 = 2,1 \text{ года}$$

3. Генераторный газ – природный газ.

Исходные данные для сравнения газообразных топлив (Таблица 5.5):

Таблица 5.5 – Исходные данные

Цена природного газа (с НДС)	7 руб/кг
Цена генераторного газа (с НДС)	0,5 руб/м ³
Теплотворная способность природного газа	36 Мдж/кг
Теплотворная способность генераторного газа	4,45 Мдж/м ³
КПД печи при работе на газе	90 %
Производительность печи по обожженному бокситу	300 т/сутки
Потребление генераторного газа	10560 м ³ /час
Потребление природного газа	1250 м ³ /час
Среднечасовое потребление электроэнергии при работе печи	206 кВт
Количество рабочих дней	310
Время работы печи	7440 часов в год
Стоимость 1 кВт·ч (с НДС)	3,9 руб.

$$Z_{\text{пр.г.}} = 1250 \cdot 7440 \cdot 7 + 206 \cdot 7440 \cdot 3,9 = 71070 \text{ тыс. руб/год}$$

$$Z_{\text{г.г.}} = 10560 \cdot 7440 \cdot 0,5 + 206 \cdot 7440 \cdot 3,9 = 45260 \text{ тыс. руб/год}$$

При равных затратах на строительство трубопроводов экономическая эффективность при использовании генераторного газа составит:

$$\Delta Z = Z_{\text{пр.г.}} - Z_{\text{г.г.}} = 71070 - 45260 = 25810 \text{ тыс. руб/год}$$

4. Термическая активация боксита на руднике.

При термической активации боксита на руднике наряду с такими положительными моментами как снижение транспортных расходов, достигающих 25 % (для гиббситовых бокситов) и устранение смерзаемости, нельзя не упомянуть и о такой отрицательной стороне как потеря диоксида углерода, идущего в предлагаемой технологии способа «Термохимия-Байер» на карбонизацию в процессе регенерации кремнещелочных растворов. Произведем оценку экономической эффективности проведения процесса термической активации боксита на руднике перед отправкой на глиноземный завод.

Транспортные расходы обожженного боксита и исходного при следующих исходные данных составят (Таблица 5.6).

Таблица 5.6 – Транспортные расходы на обожженный и исходный бокситы

Вид транспорта	по железнодорожным путям в вагонах (думпкарах)
Грузоподъемность одного вагона (думпкарах)	70 т
Масса материала в одном вагоне	68 т
Предположительное расстояние от рудника до комбината	4000 км
Цена перевозки 1 вагона	420 тыс. руб
Локомотив	электровоз ВЛ-85
Максимальное число вагонов	60
Максимальный вес, увозимого материала, при полной составе поезда	4080 т
Количество добываемого боксита	333,3 т/сутки
Количество обожженного боксита в сутки	261,3 т/сутки

Нетрудно рассчитать, что количество вагонов для перевозки сырого боксита, перерабатываемого на глиноземном предприятии в течение суток, составит:

$$N = \frac{M_{\text{сырого бокс.}}}{m_{\text{вагона}}} = \frac{333,3}{68} = 5 \text{ вагонов}$$

Затраты в денежном эквиваленте соответственно за сутки и за месяц будут равны:

$$Z_{\text{сырого бокс.}} = 5 \cdot 420 = 2100 \frac{\text{тыс. руб}}{\text{сутки}} = 63000 \frac{\text{тыс. руб}}{\text{месяц}}$$

Напротив, при перевозке обожженного боксита потребуется на один вагон меньше перевозки обожженного боксита, отправляемого каждые 10 дней одним поездом потребуется:

$$N = \frac{M_{\text{обож. бокс.}}}{m_{\text{вагона}}} = \frac{261,3}{68} = 4 \text{ вагонов}$$

В денежном эквиваленте это будет равно:

$$Z_{\text{обож. бокс.}} = 4 \cdot 420 = 1680 \frac{\text{тыс. руб}}{\text{сутки}} = 50400 \frac{\text{тыс. руб}}{\text{месяц}}$$

Таким образом, взяв за основу 30-дневный срок можно определить экономический эффект от перевозки обожженного боксита:

$$\Delta \mathcal{E} = Z_{\text{сырого. бокс.}} - Z_{\text{обож. б.}} = 63000 - 50400 = 12600 \text{ тыс. руб./месяц}$$

Полученное значение прибыли целесообразно распределить на строительство трубчатой вращающейся печи для обжига бокситов на руднике с учетом особенностей предполагаемого топлива.

Выводы по пятой главе

1. В настоящее время наиболее распространенными видами топлива в трубчатых печах, используемых для спекания бокситовых и нефелиновых шихт являются мазут или природный газ. Использование мазута характеризуется высокой стоимостью и негативным влиянием на окружающую среду, а природного газа является проблематичным для комбинатов, не обладающих доступом к узлам его распределения.

2. Применение более экологичного, такого как генераторный газ, для стадии обжига бокситов при получении глинозема по способу «Термохимия-Байер», помимо выполнения необходимых технологических условий проведения процесса, не приведет к значительным затратам по реконструкции печи. Помимо этого, внедрение процесса газификации позволит использовать ценное природное сырье (угли, мазут, природный газ) более рационально.

3. Проведенные расчеты показали, что использование генераторного газа в трубчатых вращающихся печах для проведения стадии термической активации бокситов как непосредственно на производстве, так и на рудниках, с целью их предварительной обработки перед транспортировкой на комбинат, имеют положительные экономические эффекты, а срок окупаемости достаточно мал.

4. При переводе печей на сжигание генераторного газа наблюдается снижение токсичности дымовых газов и отсутствие твердых выбросов в атмосферу.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные экспериментальные и теоретические исследования показали эффективность и целесообразность применения низкокалорийного топлива в трубчатых вращающихся печах, используемых для термической активации бокситового сырья при его переработке способом «Термохимия-Байер», а также эффективность проведения двухстадийной регенерации оборотных кремнещелочных растворов и их дальнейшего использования в технологическом процессе. Основные научные положения диссертации и приведенные технические разработки способствуют дальнейшему развитию научных основ теории и технологии глиноземного производства, а полученные результаты могут быть рекомендованы при проведении научно-исследовательских и проектных работ, не только применительно к переработке низкокачественного бокситового сырья способом «Термохимия-Байер», но и к процессам сушки, обжига, спекания любого алюмосиликатного сырья.

В результате проведенного исследования в заключении можно сделать ряд выводов:

1. Анализ минерально-сырьевой базы бокситов, их качества и способов кондиционирования показал:

а) Большая часть российских запасов алюминийсодержащего сырья – бокситов локализованы в уже разрабатываемых районах, таких как Республика Коми Свердловская и Архангельская области (месторождения Среднего Тимана, Урала и Северной Онеги). Бокситы данных месторождений являются самыми качественными в стране, в которых содержание SiO_2 колеблется в пределах 10-13 %.

б) Сокращение запасов высококачественного бокситового сырья, а также работа проводимая государством в рамках программы импортозамещения приводят к необходимости вовлечения в технологический процесс низкокачественного алюминийсодержащего сырья, наиболее распространенного на территории России.

в) Бокситы являются полиминеральной горной породой, процесс переработки которых зависит от поведения отдельных минералов. Состав бокситов может сильно варьироваться в зависимости от месторождения и должен быть тщательно изучен для рационального использования исходного сырья, определения степени вскрываемости породы, что в свою очередь влияет на условия переработки бокситов по способу «Термохимия-Байер».

г) Вовлечение в производство глинозема низкокачественных алюминийсодержащих руд сопряжено с процессами рудоподготовки, во многом определяющими дальнейшие пути переработки такого сырья. На сегодняшний день можно выделить 3 основные группы предварительного обогащения бокситов: механические, физико-химические (в частности термическая обработка) и микробиологические.

д) Для щелочных гидрометаллургических процессов диоксид кремния является одной из самых нежелательных примесей бокситового сырья. Наиболее распространенный во всем мире (до 90 % перерабатываемых бокситов), способ Байера, используется для высококачественных бокситов с высокими показателями кремниевого модуля ($\mu_{Si} > 7$). Для высококремнистых бокситов применимы способы спекания или комбинированные способы «Байер-спекание», однако данные технологии сопряжены не только с высокими энергозатратами, но и повышенными вредными выбросами в атмосферу. Все это создает предпосылки для создания экономически эффективного способа переработки низкокачественного бокситового сырья при условии его переработки на территории РФ.

е) На основании проведенного литературного обзора, было высказано предположение об использовании термической активации как наиболее рационального и эффективного способа подготовки низкокачественного алюминийсодержащего сырья в процессе получения глинозема из бокситов способом Байера.

2. Исследование процесса термической активации бокситового сырья показал:

а) Основными кремнийсодержащими минералами бокситов являются каолинит и шамозит. При проведении стадии термической активации, реакции термической диссоциации данных минералов следует оценивать, как многостадийный процесс, который в низкотемпературной области связан с образованием аморфных форм кремнезёма и оксида алюминия, с последующим образованием термодинамически устойчивого муллита. Степень муллитизации обожженного боксита определяет дальнейшие условия передела такого материала на глинозем.

б) Существенными факторами, обеспечивающими селективность технологического процесса в отношении кремния и алюминия являются природа исходных минералов, температура и продолжительность термообработки, приводящие к различиям в степени муллитизации продуктов, а также показатели химического извлечения кремнезёма при гидрохимической обработке активированных материалов.

в) Выполненный анализ и экспериментальные исследования позволяют говорить о существенном повышении активности гидратированных алюмосиликатов на примере минералов каолинитового и шамозитового ряда при проведении стадии термической активации в интервале 600–900°C, которая сопровождается образованием аморфных форм оксида алюминия и кремния.

г) Термическая активация низкокачественного алюминийсодержащего сырья позволяет повысить в 3 раза скорость протекания процесса обескремнивания, а также увеличить степень извлечения диоксида кремния из термоактивированного материала в 2-3 раза.

д) Наилучший показатель температуры обескремнивания термоактивированных бокситов находится в интервале температур 85-95 °С, что позволяет извлечь до 90 % SiO_2 . При температуре 95 °С сохраняется степень извлечения диоксида кремния на уровне 90 %, однако сокращается продолжительность протекания процесса, что вносит ограничения на время разделения твердой и жидкой фаз.

е) На основании полученных данных можно сделать предположение об уменьшении величины энергии активации за счет механического активирования твердых тел, например, в результате тонкого измельчения бокситового материала с последующим протеканием химической реакции.

ж) При проведении экспериментов по выщелачиванию термоактивированного бокситового концентрата с внесением дозировок оксида кальция в диапазоне 0-26 % была замечена зависимость изменения извлечения оксида алюминия при увеличении дозировки оксида кальция, а также увеличение выхода красного шлама. Также, был установлен наилучший показатель дозировки оксида кальция, который составил 2,5 % от навески бокситового концентрата, при этом извлечение оксида алюминия из бокситового концентрата в алюминатный раствор составило 90,3 % (или 98,8 % от теоретически возможного извлечения).

3. Экспериментальное рассмотрение процесса регенерации и основных параметров оборотных кремнещелочных растворов позволяют сделать следующие выводы:

а) Оборотные кремнещелочные растворы, полученные после стадии обескремнивания в способе «Термохимия-Байер» отличаются от алюминатных растворов глиноземного производства с повышенным значением каустического модуля ($\alpha_k=30-50$), при относительно малом содержании диоксида кремния и оксида алюминия по отношению к концентрации щелочи, что несомненно будет определять условия дальнейшей очистки таких растворов ввиду различий в достижении равновесного метастабильного состояния системы.

б) Согласно проведенным исследованиям по изучению достижения равновесного состава синтетических кремнещелочных растворов было установлено, что именно содержание Al_2O_3 , а не температура, изменяемая в интервале 25-70 °С, будет оказывать основное влияние на процесс обескремнивания, тем самым определять условия дальнейшей регенерации таких растворов. При увеличении в исходном растворе содержания оксида алюминия с 2,07 до 3,74 г/дм³, степень обескремнивания уменьшается ориентировочно в 1,5 раза. Это можно объяснить тем, что по мере увеличения содержания Al_2O_3 наблюдается повышение растворимости SiO_2 , за счет чего происходит прекращение процесса обескремнивания.

в) Переход из метастабильного в термодинамически устойчивое состояние кремнещелочных растворов происходит путем кристаллизации твердой фазы в виде гидроалюмосиликата натрия, при этом жидкая фаза обедняется по содержанию таких

компонентов как: Na_2O , Al_2O_3 и SiO_2 , а концентрация этих компонентов в растворе достигает равновесного состояния. Анализ твердых фаз, полученных при определении равновесного состава кремнещелочных растворов, позволил установить наличие двух типов ГАСН: содалита и канкринита, а расчет весового соотношения в твердой фазе диоксида кремния к оксиду алюминия в среднем составил 1,07, что подтверждает предположение о том, что первая стадия обескремнивания протекает с образованием ГАСН состава, близкого к формуле $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1,7SiO_2 \cdot nH_2O$.

г) При проведении эксперимента по обескремниванию технологических кремнещелочных растворов при температурах 90 °С и 170 °С, как и при определении равновесного состояния синтетических кремнещелочных растворов, было получено аналогичное возрастание степени обескремнивания в 1,5 раза при снижении содержания оксида алюминия и увеличении температуры.

д) Известно, положительное влияние при введении карбонатов или ГАСНа при проведении обескремнивания алюминатных растворов. С этой целью, были исследованы показатели обескремнивания, при введении карбонатов в кремнещелочной раствор при температуре 90 °С, что не обеспечило положительных результатов. Исследования по определению влияния свежесозданного гидроалюмосиликата натрия показали аналогичные результаты. Увеличение температуры до 170 °С не дало желаемых результатов. В этих условиях наблюдается растворение гидроалюмосиликата и после некоторого снижения содержания оксида алюминия в растворе в течение одного часа начинается его возрастание.

е) На показатели второй стадии обескремнивания основное влияние оказывает количество вводимого оксида кальция. Проверка различных вариантов дозировки оксида кальция и способов их внесения, с вводом извести в одну или две стадии показала, что начиная с дозировки $CaO:SiO_2$ (мол.) равное 2:1 наблюдается увеличение скорости обескремнивания растворов, при этом увеличение продолжительности эксперимента не позволяет повысить глубину обескремнивания. При сравнении дробной дозировки извести и единовременной можно сделать вывод о нецелесообразности такого способа, так как за первоначальный период равный трем часам одноразовая добавка извести дает лучшие показатели процесса обескремнивания и составляет 84 % по сравнению с 72 %.

ж) Сопоставление первой и второй стадий обескремнивания оборотных кремнещелочных растворов показало, что за три часа первой стадии, выделяется в ГАСН порядка 70 % Al_2O_3 . И что особенно важно для процесса регенерации, на второй стадии оксид алюминия осаждается из раствора лишь частично 10 %. Таким образом, невозможно достичь показателей необходимых для возврата оборотных кремнещелочных растворов в цикл переработки бокситов по способу «Термохимия-Байер».

з) Изучены влияние остаточного содержания диоксида кремния и оксида алюминия в оборотном щелочном растворе на показатели процесса обескремнивания следующих партий термоактивированного боксита. При наличии $11,8 \text{ г/дм}^3 \text{ SiO}_2$ в щелочном растворе степень обескремнивания снижается более, чем в 2 раза, что говорит о необходимости проведения регенерации таких растворов перед возвращением их в технологическую схему.

и) Подобраны параметры проведения процесса регенерации, на основании которых предложен способ двухстадийной регенерации оборотного кремнещелочного раствора, и подана заявка на изобретение, заключающееся в проведении карбонизации на первой стадии с выделением диоксида кремния и каустификации карбонатного раствора на второй.

к) Для проведения экспресс анализа жидкой фазы технологических алюминатных растворов была предложена методика отбора аликвот ($a/W/bi$), которая позволяет при отборе одной общей первоначальной аликвоты (a) и применив необходимое разбавление в мерной колбе (w), отобрать вторую аликвоту (bi) соответственно на определение $\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ}}$, $\text{Na}_2\text{O}_\kappa$, Al_2O_3 , SiO_2 .

4. Изучение возможности перехода в процессе термической активации на низкокалорийное топливо было подтверждено в расчетах и отражено в следующих положениях:

а) Доказана принципиальная возможность применения низкокалорийного синтез-газа в промышленных печах для таких процессов глиноземного производства, как: спекание шихты, кальцинация глинозема и известняка, активирующий обжиг боксита с позиции достижения необходимого температурного режима для указанных процессов и отсутствия зольного остатка при сжигании газообразного топлива.

б) Изменение такого важного технологического параметра как насыпная плотность обжигаемого боксита носит сложный экстремальный характер, который можно объяснить изменениями, происходящими с бокситообразующими минералами, характерными для каждой зоны печи: для зоны сушки - испарение внешней влаги, для зоны подогрева – удаление кристаллогидратной влаги и начальное разложение минералов, таких как бемит и диаспор, для зоны кальцинации – разложение основных кремнийсодержащих минералов (каолинит, шамозит), окисление двухвалентных форм железа, что приводит к образованию других соединений.

в) Для расчета температуры процесса горения топлива, независимо от его агрегатного состояния была составлена система нелинейных уравнений, обладающих признаком сходимости и позволяющая воспользоваться методом последовательных приближений, а при составлении расходной части теплового баланса использовались не таблицы средних удельных теплоемкостей ($\bar{c}_i$), а термодинамические данные изменения теплоемкости в зависимости от температуры $c_p = f(T)$:

$$\bar{c}_i = \frac{\Delta H_T^0}{T_2 - T_1} = a_i + \frac{1}{2} \cdot b_i (T_2 - T_1) + c_i \cdot \frac{1}{T_2 \cdot T_1}$$

г) Основываясь на теории комплексной работы промышленных печей, предложенной впервые Дмитрием Александровичем Диомидовским, был разработан цифровой алгоритм расчета трубчатой вращающейся печи для обжига низкокачественных бокситов, который позволяет производить моделирование процесса термической активации сырья с помощью стандартных программных пакетов (MS Excel).

5. Анализ технических решений и перспектив развития в интенсификации процесса переработки низкокачественного алюминий содержащего сырья способом «термохимия-Байер» показал:

а) В настоящее время наиболее распространенными видами топлива в трубчатых печах, используемых для спекания бокситовых и нефелиновых шихт являются мазут или природный газ. Использование мазута характеризуется высокой стоимостью и негативным влиянием на окружающую среду, а природного газа является проблематичным для комбинатов, не обладающих доступом к узлам его распределения.

б) Применение более экологичного, такого как генераторный газ, для стадии обжига бокситов при получении глинозема по способу «Термохимия-Байер», помимо выполнения необходимых технологических условий проведения процесса, не приведет к значительным затратам по реконструкции печи. Помимо этого, внедрение процесса газификации позволит использовать ценное природное сырье (угли, мазут, природный газ) более рационально.

в) Проведенные расчеты показали, что использование генераторного газа в трубчатых вращающихся печах для проведения стадии термической активации бокситов как непосредственно на производстве, так и на рудниках, с целью их предварительной обработки перед транспортировкой на комбинат, имеют положительные экономические эффекты, а срок окупаемости достаточно мал.

г) При переводе печей на сжигание генераторного газа наблюдается снижение токсичности дымовых газов и отсутствие твердых выбросов в атмосферу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авторское свидетельство №574915 СССР, кл.С01F7/06 Способ получения глинозема из боксита Н.И. Еремин, А.Н. Наумчик, О.А. Дубовиков и др . –№ 2350342/02. – Заявл.22.04.76.
2. Авторское свидетельство №1340033 СССР. Способ получения глинозема из боксита /О.А. Дубовиков, А.Н. Наумчик, Г.И. Швачко; опубл. 22.05.1987.
3. Авторское свидетельство №1503223 СССР. Способ переработки на глинозем высокосидеритизированных бокситов / А.Н. Наумчик, О.А. Дубовиков, Э.Э. Яскеляйнен, А.А. Майер, И.Н. Кравцова, Г.И. Швачко ; опубл. 22.04.1989.
4. Авторское свидетельство №479731 СССР, МКИ³ С 01 F 7/06. Способ получения глинозема / Н.З. Насыров, Х.Н. Нурмагамбетов (СССР). Опубл. 1975. Бюл. № 29.
5. Авторское свидетельство №704018 СССР. Способ получения глинозема из боксита / Н.И. Еремин, А.Н. Наумчик, О.А. Дубовиков; опубл. 21.08.1979.
6. Авторское свидетельство №816077 СССР. Способ переработки моногидратных бокситов на глинозем / А.Н. Наумчик, О.А. Дубовиков, Н.И. Еремин, Г.Ф. Митрофанова, Г.И. Швачко; опубл. 21.11.1980.
7. Аварийно- химически опасные вещества. Оксиды азота – [Электронный ресурс]. – 2019. – Режим доступа: <https://umc.kirov.ru/materials/ahov/okisazot.htm>
8. Аварийно- химически опасные вещества. Сернистый ангидрид – [Электронный ресурс]. – 2019. – Режим доступа: https://umc.kirov.ru/materials/ahov/sern_angid.htm
9. Авдохин, В.М. Основы обогащения полезных ископаемых: учебное пособие для студентов вузов. / В.М. Авдохин. – Т.1. Обогащительные процессы. – М.: Горн.кн. –2018. – 418 с.
10. Андреев, П.И.Обжиг-магнитное обогащение гематит-бемитовыхбоксито / П.И. Андреев, Р.А. Шавло // Цветные металлы, –1973. – № 7. – С. 92-93.
11. Арсентьев, В.А. Исследование технологии обогащения каолинов с использованием гидротермального модифицирования / В.А Арсентьев, А.М. Герасимов, А.О. Мезенин // Обогащение руд. – 2017. – №2. – С. 3-9.
12. Афанасьева Р.Ф. Обогащение шамозит-бемитовых бокситов Висловского и Вежаю-Ворыквинского месторождения / Р.Ф. Афанасьева, А.А. Григорьева // Тр. Механобр. – 1974. – № 139. С. 8-13.
13. Бричкин, В. Н. Повышение качества боксита путем селективного измельчения / В.Н. Бричкин, В.В. Васильев, Е.А. Нагорная, А. М. Гуменюк // Обогащение руд. – 2017. – №3. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.rudmet.ru/catalog/journals/2/1630/showall>

14. Бричкин, В.Н. Процессы массовой кристаллизации из растворов в производстве глинозема: монография / В.Н. Бричкин, В.М. Сизяков // СПГТИ им. Г.В. Плеханова, Санкт-Петербург. – 2005. – 134 с.
15. Будина, Е.В. О прогнозировании рынка цветных металлов / Е.В. Будина // Решетневские чтения: Материалы «19-й Международной научно-технической конференции, посвященной 55- летию Сибирского государственного аэрокосмического университета имени академика М.Ф. Решетникова». – Красноярск: Красноярск, 2015, Ч.2. – С. 28-30.
16. Будон, С. В. Технология обогащения железистых песков АО «Алюминий Казахстана» / С. В., Будон, А. Т. Ибрагимов, С. А. Твердохлебов, В. В. Медведев // Обогащение руд. – 2011. – №4. – С. 8-11.
17. Буянтуев, С.Л. Экономическая оценка перевода твердотопливного отопительного котла на сжигание генераторного газа / С.Л. Буянтуев, С.Ю. Шишулькин, И.В. Старинский, А.С. Кондратенко, А.Б. Хмелев, Э.Ц. Базарсадаев // Вестник Бурятского государственного университета. Химия. Физика. – 2015. – С.144-148.
18. ГОСТ 19440-94 «Порошки металлические Определение насыпной плотности. Часть 1. Метод с использованием воронки. Часть 2. Метод волюмометра Скотта». [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://aquagroup.ru/normdocs/4842>
19. Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2013 году» [Электронный ресурс]. –2014. – Режим доступа: <http://www.mnr.gov.ru/upload/iblock/914/Report2014.pdf>
20. Гришин, Н.Н. Переработка кианитового концентрата из руды Кейвского месторождения для получения глинозема / Н.Н. Гришин, А.Г. Иванова А.Г. // Труды 14-й Всероссийской конференции с международным участием «Ферсмановская научная сессия», посвященной 100-летию со дня рождения академика АН СССР А.В. Сидорова и д.г.-м.н. И.В.Белькова. – Апатиты: Геол. инст.КНЦ РАН, 2017. – С. 223-226.
21. Диомидовский, Д.А. Metallургические печи цветной металлургии: учебное пособие / Д.А. Диомидовский // М.: Металлургия. – 1970. – 704 с.
22. Диомидовский, Д.А. Расчеты пиропроцессов и печей цветной металлургии / Д.А. Диомидовский, Л.М. Шалыгин, А.А. Гальнбек, И.А. Южанинов // М.: Государственное научно-техническое издательство по цветной металлургии. – 1963. – 459 с.
23. Дубовиков, О. А. Использование обжига при переработке сидеритизированных бокситов / О.А. Дубовиков, Е. Е. Андреев, Н. В. Николаева // Обогащение руд. – 2012. – №1. – С. 3-7.

24. Дубовиков, О. А. Исследование процесса термохимического обогащения бокситов Среднего Тимана / О. А. Дубовиков, В. Н. Бричкин, Н. В. Николаева, А. О. Ромашев // Обогащение руд. – 2014. – №4. – С. 14-18.
25. Дубовиков, О.А. Направления и перспективы использования низкосортного технологического топлива в производстве глинозема / О.А. Дубовиков, В.Н. Бричкин // Записки Горного института. – 2016. – Т.220. – С. 587-594.
26. Дубовиков, О.А. Переход на низкокачественное углеводородное топливо в процессе получения глинозема из бокситов / О.А. Дубовиков, Д.А. Логинов, А.Д. Тихонова (Рис) // Горная книга» (ГИАБ, специальный выпуск 5-2, 2017 – С. 214-230
27. Дубовиков, О.А. Реализация сверхнасыщенных планов при поиске минерализующих примесей / О.А. Дубовиков, Е.В. Калюкина // Сборник трудов 16 Международной научной конференции: «Математические методы в технике и технологиях», РГАСХМ. Ростов на Дону, 2003. – Т. 8. Секция 12. – С. 136-137.
28. Дубовиков, О.А. Регенерация кремнещелочных растворов в способе термохимия-Байер / О.А. Дубовиков, А.Д. Рис // Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов: мат-лы VII Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием. – Иркутск : Изд-во ИРНИТУ, 2017. – С. 34-36.
29. Дубовиков, О.А. Регенерация оборотного щелочного раствора при химическом кондиционировании бокситов / О.А. Дубовиков, Е.В. Сизякова, Н.В. Николаева, А.И. Снегурова // Записки Горного Института. – 2013. – Т 202. – С.20-26.
30. Дубовиков, О.А. Теория и практика способа термохимия-Байер / О.А. Дубовиков, Д.А. Логинов, А.Д. Тихонова (Рис) // ГИАБ, Специальный выпуск 60-1. – 2015. – С. 97-98.
31. Дубовиков, О.А. Термохимическое кондиционирование состава низкокачественных бокситов и их переработка щелочными способами, дис. док. тех. наук: 05.16.02. / Дубовиков Олег Александрович. – СПб. – 2012. – 320 с.
32. Еремин, Н.И. Процессы и аппараты глиноземного производства: учебное пособие / Н.И. Еремин // М.: Металлургия. – 1980. –188 с.
33. Зеликман, А.Н. Теория гидрометаллургических процессов: учеб. пособие для вузов / А.Н. Зеликман, Г.М Вольдман // М.: Интермет Инжиниринг. – 2003. – 4-е изд., перераб. и доп. – 464 с.
34. Иванов, А.И. Комплексная переработка бокситов / А.И. Иванов, Г.Н. Кожевников, Ф.Г. Ситдилов, Л.П. Иванова. – Екатеринбург: УрО РАН, 2003. – 183 с.
35. Инженерный справочник [Электронный ресурс]. – 2019. Режим доступа: <http://for-engineer.info/14/podgotovka-boksita.html>

36. Информационный портал NedraDV [Электронный ресурс]. – 2017. Режим доступа: https://nedradv.ru/mineral/msb/?id_obj=ca79a46078f5785d6a24f2c3830cf2cb
37. Исаков, А.Е. Усовершенствование технологии получения глинозема высших марок песочного типа и новых попутных продуктов комплексной при переработке нефелинов: автореф. дис. канд. тех. наук.: 05.16.02/ Александр Евгеньевич Исаков. – СПб. – 2001. – 20 с.
38. Исследование процессов кондиционирования бокситов Среднего Тимана химическими методами: отчет о НИР / Руководитель Еремин Н.И. – Л.: ВАМИ, 1979. – 55 с.
39. Калинина, А.М. О полиморфизме и термических превращениях окиси алюминия / А.М. Калинина // Материалы Всесоюзного совещания по химии и технологии глинозема. – Новосибирск. – 1960. – С. 5-14.
40. Козлов, А. В. Продукты выщелачивания в бактериальной системе «порода-культура» при биохимической деградации силикатными бактериями диатомита, цеолита и бентонита./ А. В. Козлов, А. Х. Куликова, И. П. Уромова // Изв. Самар. науч. центра РАН. – 2017. – 19, № 2, ч. 2. – С. 281-288.
41. Копытов, В.В. Газификация конденсированных топлив: ретроспективный обзор, современное состояние дел и перспективы развития / В.В. Копытов // М.: Инфра-Инженерия. – 2012. – 504 с.
42. Котова, О. Б. Радиационно-термическое модифицирование железистых бокситов в процессах их переработки / О. Б. Котова, И. Н. Размыслов, В. И. Ростовцев, В. И. Силаев // Обогащение руд. – 2016. – №4. – С. 16-22.
43. Лайнер, А.И. Производство глинозема: учебное пособие / А.И. Лайнер, Н.И. Еремин, Ю.А. Лайнер, И.З. Певзнер // М.: Металлургия. – 1978. – 2-е изд. – 344 с.
44. Линчевский, В.П. Топливо и его сжигание / В.П. Линчевский // М.: Metallurgizdat. – 1959. – 400 с.
45. Логинов, Д.А. Разработка технологии кондиционирования низкокачественных бокситов для их переработки способом Байера: дис. канд. тех. наук: 05.16.02 / Логинов Денис Александрович. – СПб, 2016. – 183 с.
46. Логинова, И.В. Производство глинозема и экономические расчеты в цветной металлургии: учеб. пособие / И.В. Логинова, А.А. Шопперт, Д.А. Рогожников, А.В. Кырчиков // Екатеринбург: Изд-во УМЦ УПИ, 2016 – 254 с.
47. Логинова, И.В. Способ комплексной переработки высококремнистых бокситов / И.В. Логинова, А.И. Лоскутова // ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина». – Екатеринбург, 2013. – С. 59-61.
48. Лямин, В.А. Газификация древесины / В.А. Лямин // М.: Лесная промышленность/ – 1967. – 262 с.

49. Манвелян, М.Г. Обескремнивание щелочных алюминатных растворов / М.Г. Манвелян, А.А. Ханамирова // Изд-во АН Армянской ССР Ереван. –1973. – 300 с.
50. Медведев, А.С. Карбонизационное выщелачивание скандия из красного шлама с применением предварительной газации пульпы углекислым газом / А.С. Медведев, С.С. Киров, Р.Т. Хайруллина, А.Г. Сусс // Цветные металлы. – 2016. – №6. – С. 67-73.
51. Методика определения валовых выбросов оксидов азота в атмосферу от котельных установок ТЭО (РД34.02-305-98). – [Электронный ресурс]. – 2019. – Режим доступа: <https://msd.com.ua/osnovy-sovremennoj-maloj-energetiki/metodika-opredeleniya-valovykh-vybrosov-oksidov-azota-v-atmosferu-ot-kotelnykh-ustanovok-teo-rd34-02-305-98/>
52. Морачевский, А.Г. Академик Николай Семенович Курнаков и его научная школа / А.Г. Морачевский // СПб:Изд-во Политехнического ун-та. – 2010. – 98 с.
53. Наумчик, А.Н. Производство глинозема из низкокачественного сырья: учебное пособие / А.Н. Наумчик, О.А. Дубовиков // Л: Изд. ЛГИ. –1987. – 99 с.
54. Нифонтов, Ю.А. Модифицирование технологического топлива при производстве глинозема/ НифонтовЮ.А., ЛазареваВ.В.// Обогащение руд. –2018. – № 5. – С.29-32
55. Пат. РФ RU № 2256615 МПК C01F 7/06, C01F 7/38. Способ переработки бокситов / Л.Н. Сынова, М.Г. Еремина, О.И. Михайлова // [Электронный ресурс]. – 2019. Режим доступа: <http://www.freepatent.ru/images/patents/212/2256615/patent-2256615.pdf>
56. Патент 1171888 ФРГ. Способ обескремнивания кремнистых бокситов /Заявитель и патентообладатель фирма «ФЕБ Хемише Фабрик Гейрихшаль». –1960.
57. Патент 1248038 Франция. Способ и устройство для производства безводного глинозема / Заявитель и патентообладатель фирма «Южин». –1964.
58. Патент 920185 ФРГ Способ удаления кремнезема из бокситов / Заявитель и патентообладатель фирма «Ферайнигте Алюминиум Веерке А.Г.». –1958.
59. Патент 942144 ФРГ. Способ предварительной обработки низкосортных бокситов / Заявитель и патентообладатель фирма «Ферайнигте Алюминиум Веерке А.Г.». –1959.
60. Патент 97901 Чехословакия. Удаление двуокиси кремния из обожженных бокситов натриевым щелоком / Заявитель и патентообладатель П. Клан. – 1961.
61. Патент RU № 2613983, МПК C01F7/08, C0137/04, C22B3/04 «Способ получения глинозема из хромсодержащих бокситов» / О.А. Дубовиков, Д.А. Логинов, А.Д. Тихонова (Рис), А.А. Шайдулина // Опубликовано 22.03.2017 г. Бюл. №9
62. Певзнер, И.З. Обескремнивание алюминатных растворов / И.З. Певзнер, Н.А. Макаров // М.: Metallurgia. –1974. – 113 с.

63. Римкевич, В.С. Комплексная переработка нефелиновых концентратов гидрохимическим методом / В.С. Римкевич, А. А Пушкин, О.В. Чурушова // Горн. инф.-анал. бюл. – 2016. – №8. – С. 346-359.
64. Римкевич, В.С. Разработка фторидного гидрохимического метода обогащения каолиновых концентратов / В.С. Римкевич, Т.Ю. Еранская, М.А. Леонтьев, И.В. Гиренко // Фундаментальные исследования. – 2014. – №9, ч.9. – С. 2023-2027.
65. Рис, А.Д. Поведение бокситовых концентратов на стадии выщелачивания по способу Байера / А.Д. Рис, О.А. Дубовиков, А.В. Сундунов // Вестник Иркутского Государственного Технического Университета. – 2019.– Т.23 № 2. – С. 395-403.
66. Рыбаков, В.В. Повышение качества боксита промывкой / В.В. Рыбаков // Обогащение руд. - 1972. – № 4 (100). – С. 11-15.
67. Садыралиева, У.Ж. Химическое обогащение нефелиновых сиенитов Сандыкского месторождения Республики Кыргызстан / У.Ж. Садыралиева, Е.А. Тастанов, Н.К. Ахмадиева, Г.С. Рузахунова и др. // Комплекс. испол. мин.сырья. – 2015. –№1. – С.3-8
68. Сборник статей под общ. ред. канд. техн. наук М. Г. Лейтейзен и Г. А. Панаско. Теория и практика обескремнивания алюминатных растворов / М.: [б. и.]. – 1971. – 119 с.
69. Сизяков, В.М. Исследование возможности применения нефелино-известняковых шихт взамен боксита / В.М. Сизяков, В.Ю. Важин, Е.В. Сизякова // Metallurg. – 2015. – №11. – С. 125-129.
70. Сизяков, В.М. Разработка стабилизационных режимов получения песочного глинозема при комплексной переработке нефелинов / В.М. Сизяков, А.Е. Исаков // СПб.:ВАМИ. – 2000.– С.40-48.
71. Сизяков, В.М. Роль термической активации при получении глинозема из низкокачественных бокситов / В.М.Сизяков, О.А. Дубовиков А.Д. Рис, А.В. Сундунов // Вестник Иркутского Государственного Технического Университета. –2019.– Т.23 № 5, – С. 1032-1041.
72. Сизяков, В.М. Теория и практика термохимического обогащения низкокачественных бокситов / В.М Сизяков, О.А. Дубовиков, Д.А. Логинов // Обогащение руд. – 2014. – №5. – С.10-17
73. Сизяков, В.М. Технология сверхглубокого обескремнивания с дробной дозировкой гидрокарбоалюмината кальция / В.М. Сизяков, Е.С. Кононенко, С.Н. Макров// Записки Горного Института. – 2013. – Т.202. – С.31-34.
74. Сизяков, В.М. Подготовка бокситов для изучения возможности переработки красных шламов для использования в черной металлургии / В.М. Сизяков, О.А. Дубовиков, Н.В. Николаева и др // Цветные металлы. – 2013.– №2. – С. 57-62.

75. Синьков, Л.С. Минералого-технологические исследования Северо-Онежских бокситов с целью повышения комплексности их использования: автореф. дис. канд. тех. наук: 05.16.03 / Синьков Леонид Сергеевич. – СПб. – 1997. – 21 с.
76. Состояние и использование минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации [Электронный ресурс]. – 2012. Режим доступа: http://www.rudmet.ru/media/docs/3_08_al.pdf
77. Старк, Б.В. Расчеты по теории металлургических процессов / Б.В. Старк // М.; Л.: ОНТИ. Глав. ред. лит-ры по черной металлургии. –1936. –Ч.2. – С. 152–174.
78. Суворов, С.А. Исследование сырьевой базы для изготовления алюмосиликатных дискретных материалов: Докл. / С.А. Суворов, О.С Кузнецова, А.В. Сакулин, В.В. Скурихин // Сборник докладов международной конференции огнеупорщиков и металлургов. –Москва: Нов. огнеупоры, 2015, № 3. – С. 22-23.
79. Сундуров, А.В. Риск- Риск-ориентированный подход при первичной переработке и подготовке нефти / А.В. Сундуров, О.А. Дубовиков, А.Д. Рис, А.А. Бойцова // ГИАБ, специальный выпуск. –2019. – №7. – С.507-518.
80. Фаворская, Л.В. О возможности выделения хромсодержащих минералов из Северо-Онежских бокситов путем магнитной сепарации / Л.В. Фаворская, А.Н. Наумчик // Известия вузов. Цветная металлургия. – 1984. – № 3. – С.53-56.
81. Федоров, С.Н. Расширение спектра использования кианитовых руд / С.Н Федоров, В.Ю. Бажин // Актуальные проблемы технических наук: Сборник статей Международной научно-практической конференции. – Уфа, 2014. – С.65-66.
82. Федяев, Ф.Ф. К вопросу обогатимости гидраргиллитовых бокситов по гравитационно-магнитной схеме УПИ / Ф.Ф. Федяев, В.М. Корус, С.И. Кузнецов и др. // Известия вузов. Цветная металлургия, – 1974. – № 4. – С. 16-22.
83. Хрусталеv, Б.М. Теплоснабжение и вентиляция. Курсовое и дипломное проектирование / Б. М. Хрусталеv / - М.: Изд-во АСВ.– 2005. –576 с.
84. Цыпин, Е.Ф. Обогащение в стадиях рудоподготовки / Е.Ф. Цыпин// Екатеринбург: Изд-во УГГУ. – 2015. – 303 с.
85. Anich, I. Программа развития технологии производства глинозема / I. Anich, T. Bagshaw, N. Margolis, M. Skillingberg // LightMeteals. – 2002. – P.155
86. Bergaya, F. Handbook of clay science. 2nd edition. / F. Bergaya, Lagaly G. // Amsterdam: Elsevier. – 2013. – 274 p.

87. Bratton, R. Evaluation of a novel fine coal dry cleaning process at Greenfields Coal Company/ R. Bratton, G. Luttrell, H. Kasindorf, G. McGraw, R. Robbins // *International Journal of Coal Preparation and Utilization*. – 2010. – №30, P.145-153.
88. Dubovikov, O. A. Thermochemical activation of hydrated aluminosilicates and its importance for alumina production / V.N. Brichkin, O.A. Dubovikov, A.D. Ris, A.V. Sundurov // *Non-ferrous Metals*. – 2018. – P. 10-15.
89. Gasafi, E. The Processing of High Quartz Bauxite / E. Gasafi, A. Scarsella, V. Hartman, H.W. Schmidt. // *Proceedings of the symposia sponsored by the TMS Aluminum Committee at the TMS 2013 Annual Meeting & Exhibition, San Antonio, Texas, USA March 3-7, Light metals*. – 2013. – P. 217-221.
90. Ghauri, A.M. Attachment of acidophilic bacteria to solid surfaces: the significance of species and strain variations / M. Afzal Ghauri, N. Okibe, D. Barrie Johnson // *Hydrometallurgy*. – 2007. – №85. – P.72-80
91. Jiang, T. Thermal behaviors of kaolinite-diasporic bauxite and desilication from it by roasting-alkali leaching processing / T. Jiang, G. Li, Z. Huang, X. Fan, G. Qiu // *131st TMS Annual Meeting; Seattle, WA; United States; 17 February 2002 through 21 February 2002. – Light Metals: Proceedings of Sessions, TMS Annual Meeting, Warrendale, Pennsylvania*. – 2002. – P. 89-94.
92. Niu, Y. Cultivation of silicate bacteria and bioleaching of silicon from bauxite/ Y. Niu, G. Qiu, J. Zhou, W. Qin // *Non-ferrous Metals*. – 2004. – №14. – №2. С. 280-285
93. Park, S.W. Effects of pyrolysis temperature on changes in fuel characteristics of biomass char / S.W. Park, C.-H. Jang // *Energy*. – 2012. – Vol. 39. – P.187-195.
94. Qiu, G. Activation and removal of silicon in kaolinite by thermochemical process / G. Qiu, T. Jiang, G. Li, X. Fan, Z. Huang // *Scandinavian Journal of Metallurgy*. – 2004. – Vol. 33. – Issue 2. – P. 121-128.
95. Ris, A.D. Resource saving and energy efficient technology thermochemistry-Bayer» for the processing of low -grade bauxites / A.D. Ris, O.A. Dubovikov // *TU Bergakademie Freiberg Scientific Reports on Resource Issues., IUR*. Vol. 1. 2018. – P. 235-243
96. Scarsella, A. Переработка алюмосиликатов с целью получения глинозема / A. Scarsella, T. Rothenfluh // *Сборник тезисов докладов 8-ого Международного конгресса «Цветные металлы и минералы -2016», включая 12 Конференцию «Алюминий Сибири», 12 Конференцию «Золото Сибири», 10 Конференцию «Металлургия цветных и редких металлов»*. – Красноярск, 2016. – С. 46.
97. Shemi, A. Extraction of alumina from coal fly ash using leach-sinter-acid leach technique / A. Shemi, S. Ndlovu, V. Sibanda, L. D.vanDyk // *Hydrometallurgy*. –2015. – №157. – P. 348-355.

98. Wang, Y. Mineralogical and thermal characteristics of low-grade Jinlong bauxite sourced from Guangxi Province, China / Y. Wang, S. Xing, Y. Zhang, Z. Li // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2015. – P. 917-927.
99. Xiao, J. Separation of aluminum and silica from coal gangue by elevated temperature acid leaching for the preparation of alumina and SiC/ J. Xiao, L.Fachuang, Q. Zhong, H.Bao, B. Wang et al // *Hydrometallurgy*, 2015. – P. 118-124.
100. Zhonglin, Y. Progress in Research and Development of Alumina Production Technology for Low Grade Bauxite in China / Y. Zhonglin, W. Guobao , Z. Liqiang, L. Xiaotao // *Travaux 46*, proceedings of 35th International ICSOBA Conference, Hamburg, Germany, 2 – 5 October, 2017.
101. Zimu, Z. Economic Analysis of Producing Alumina with Low-Grade Bauxite (Red Mud) by Calcification-Carbonization Method / Z. Zimu, W. Shuchan, Z. Qiuyue // *Light Metals*. – 2014. – P. 165-168.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Расчет теоретической температуры процесса горения генераторного газа

Теплотворная способность топлива рассчитывается по следующей формуле (А.1):

$$Q_{\text{нсухого}}^p = 30,2CO^e + 25,8H_2^e + 85,6CH_4^e + 152,3C_2H_6^e + 218C_3H_8^e + \\ + 283,4C_4H_{10}^e + 349C_5H_{12}^e + 141,1C_2H_4^e + 133,8C_2H_2^e + 55,9H_2S, \frac{\text{ккал}}{\text{м}^3} \quad (\text{А.1})$$

Подставляя в формулу (А.1) исходный состав выбранного генераторного газа (Глава 4, стр. 90) получаем:

$$Q_{\text{нсухого}}^p = 1068 \frac{\text{ккал}}{\text{м}^3}$$

Но для газообразного топлива расчет проводят по составу влажного рабочего топлива, % (объем.), с включением влаги в 100 % (в таблице 4.6 сделан пересчет на влажный генераторный газ). Теплотворная способность влажного газа определяется по формуле А.2:

$$Q_{\text{нвлажного}}^p = Q_{\text{нсухого}}^p - 4,82 \cdot H_2O, \frac{\text{ккал}}{\text{м}^3} \quad (\text{А.2})$$

Таким образом получаем:

$$Q_{\text{нвлажного}}^p = 1062 \frac{\text{ккал}}{\text{м}^3} = 4444 \frac{\text{кДж}}{\text{м}^3}$$

В процессе горения топлива количество воздуха может быть теоретическим и практическим. Теоретическое определяется в соответствии со стехиометрическим соотношениям основных реакций полного горения, практическое же, необходимое для сжигания топлива в печах, учитывает избыток кислорода.

Теоретическое количество воздуха для генераторного газа найдем по формуле (А.3):

$$L_{\text{теор}} = \frac{0,5CO^e + 0,5H_2^e + 2CH_4^e + \sum \left(m + \frac{n}{4} \right) C_m H_n^e + 1,5H_2S^e - O_2^e}{U}, \frac{\text{м}^3}{\text{м}^3} \quad (\text{А.3})$$

где U – содержание кислорода в воздухе, % (объем.); принимается равным 21 %

$$\text{Тогда } L_{\text{теор}} = 1,00 \frac{\text{м}^3}{\text{м}^3}$$

Практическое количество воздуха определяется по формуле (А.4):

$$L_{\text{практ}} = L_{\text{теор}} \cdot \alpha, \frac{\text{м}^3}{\text{м}^3} \quad (\text{А.4})$$

$$L_{\text{практ}} = 1 \cdot 1,05 = 1,05 \frac{\text{м}^3}{\text{м}^3}$$

Количество продуктов горения газа рассчитываем по формулам (А.5):

$$\begin{aligned}
 V_{CO_2} &= (CO_2^e + CO^e + CH_4^e + \sum (m C_m H_n^e)) \cdot 0,01, \frac{M^3}{M^3} \\
 V_{H_2O} &= (H_2^e + 2CH_4^e + \sum (\frac{n}{2} C_m H_n^e) + H_2S^e + H_2O^e) \cdot 0,01, \frac{M^3}{M^3} \\
 V_{N_2} &= (N_2^e + (100-U)L_{np}) \cdot 0,01, \frac{M^3}{M^3} \\
 V_{O_2} &= U(\alpha-1)L_{теор} \cdot 0,01, \frac{M^3}{M^3} \\
 V_{SO_2} &= 0,01H_2S^e, \frac{M^3}{M^3}
 \end{aligned}
 \tag{A.5}$$

Общее количество продуктов горения газа определяется по формуле (A.6)

$$V_{\Sigma} = V_{CO_2} + V_{H_2O} + V_{N_2} + V_{O_2} + V_{SO_2}, \frac{M^3}{M^3} \tag{A.6}$$

Подставив исходные данные в формулы (A.5) и (A.6), результаты представим в виде таблицы A.1:

Таблица A.1 – Состав продуктов горения

Состав продуктов горения	CO ₂	H ₂ O	N ₂	O ₂	SO ₂	Σ V _r
Количество продуктов горения газа, м ³ /м ³	0,30	0,21	1,45	0,01	0,01	1,98
Содержание в продуктах горения, % по объему	15,1	10,6	73,3	0,5	0,4	100
Содержание в продуктах горения, доля	0,151	0,106	0,733	0,005	0,004	1

Плотность продуктов сгорания определялась по формуле (A.7):

$$\rho = \frac{\sum M_i \cdot v_i}{22,4} = 1,32 \frac{кг}{м^3}, \tag{A.7}$$

где v_i – содержание i – го газа в продуктах горения, в долях.

Теплосодержание продуктов горения i_0 без учета диссоциации рассчитывалось по формуле (A.8):

$$i_{0 \text{ бездис.}} = \frac{Q_{н.г.л.}^p}{V_{\Sigma}} = 537 \frac{ккал}{м^3} = 2247 \frac{кДж}{м^3} \tag{A.8}$$

Также, был определен объем избытка воздуха по формуле (A.9):

$$V_{изб. возд.} = \frac{L_{теор} U(\alpha-1)}{V_{\Sigma}} = 0,0053 м^3 \tag{A.9}$$

Определение теоретической температуры процесса горения.

Для начала зададимся $t = 1000^\circ\text{C}$.

Пример расчета теплоемкости газов при определенной температуре с учетом справочных значений для коэффициентов a, b, c (Таблица А.2):

$$\overline{C}_{\text{SO}_2}^{1000} = \frac{46,19 \cdot (1273 - 273) + \frac{7,87 \cdot 10^{-3}}{2} \cdot (1273^2 - 273^2) + 7,7 \cdot 10^5 \cdot \left(\frac{1}{1273} - \frac{1}{273} \right)}{22,4(1273 - 273)} = 2,2347 \frac{\text{кДж}}{\text{м}^3 \cdot \text{К}}$$

$$\overline{C}_{\text{CO}_2}^{1000} = 2,1728 \frac{\text{кДж}}{\text{м}^3 \cdot \text{К}}; \overline{C}_{\text{N}_2}^{1000} = 1,392 \frac{\text{кДж}}{\text{м}^3 \cdot \text{К}}; \overline{C}_{\text{O}_2}^{1000} = 1,473 \frac{\text{кДж}}{\text{м}^3 \cdot \text{К}}; \overline{C}_{\text{H}_2\text{O}}^{1000} = 1,7131 \frac{\text{кДж}}{\text{м}^3 \cdot \text{К}};$$

Таблица А.2 – Физико-химические величины

ВЕЩЕСТВО	SO ₂	CO ₂	N ₂	O ₂	H ₂ O
A	46,19	44,14	27,88	31,46	30
B·10³	7,87	9,04	4,27	3,39	10,71
C·10⁻⁵	-7,7	-8,54	0	-3,77	0,33

Определяем калориметрическую температуру процесса горения: $t_k = 1451^\circ\text{C}$

Таким образом получаем, что $t_k = 1000 \neq 1451^\circ\text{C}$

Принимаем $t = 1402^\circ\text{C}$ и находим средние теплоемкости газов при данной температуре:

$$\overline{C}_{\text{SO}_2}^{1402} = 2,3291 \frac{\text{кДж}}{\text{м}^3 \cdot \text{К}};$$

$$\overline{C}_{\text{CO}_2}^{1402} = 2,2802 \frac{\text{кДж}}{\text{м}^3 \cdot \text{К}}; \overline{C}_{\text{N}_2}^{1402} = 1,4303 \frac{\text{кДж}}{\text{м}^3 \cdot \text{К}}; \overline{C}_{\text{O}_2}^{1402} = 1,5151 \frac{\text{кДж}}{\text{м}^3 \cdot \text{К}}; \overline{C}_{\text{H}_2\text{O}}^{1402} = 1,8082 \frac{\text{кДж}}{\text{м}^3 \cdot \text{К}};$$

Определяем калориметрическую температуру процесса горения: $t_k = 1402^\circ\text{C}$

Получаем: $t_k = 1402 = 1402^\circ\text{C}$. Таким образом, калориметрическая температура процесса горения без учета частичной диссоциации продуктов горения составляет 1402°C .

Тогда состав продуктов горения (м^3) при диссоциации CO_2 и H_2O выразится следующим образом (Таблица А3):

Таблица А.3 – Содержание продуктов горения м^3 , учитывая диссоциацию CO_2 и H_2O

CO ₂	0,151·(1-x)
CO	0,151x
H ₂ O	0,106·(1-y)
H ₂	0,106y
O ₂	0,076x+0,053y+0,0053
N ₂	0,733

Продолжение таблицы А.3

SO ₂	0,004
Σ	1,000+0,076x+0,053y

Константы равновесия реакций (формулы(4.5) и (4.6), Глава 4):

$$K_1 = \frac{(CO_2)^2}{(CO)^2 O_2} = \frac{(1-x)^2(1+0,076x+0,053y)}{x^2(0,076x+0,053y+0,0053)}; \quad (A.10)$$

$$K_3 = \frac{(CO)(H_2O)}{(CO_2)(H_2)} = \frac{x(1-y)}{(1-x)y} \rightarrow y = \frac{x}{K_3(1-x)+x}. \quad (A.11)$$

Здесь x – коэффициент диссоциации CO_2 ; y – коэффициент диссоциации H_2O .

По формулам Саккура (А.12), (А.13) находим K_1 и K_2 при температуре равновесия:

$$\lg K_1 = \frac{29250}{T} - 2,5 \lg T - 1,24; \quad (A.12)$$

$$\lg K_2 = \frac{25000}{T} - 2,5 \lg T + 2,68. \quad (A.13)$$

Константу равновесия для реакции ((4.3), Глава 4) можно найти по уравнению(А.14):

$$\lg K_3 = \frac{\lg K_2 - \lg K_1}{2}. \quad (A.14)$$

Решение системы нелинейных уравнений возможно с помощью метода последовательных приближений. Для этого составляется система уравнений, обладающая признаком сходимости. Также введем новую величину z для упрощения расчетов:

$$\begin{cases} z = \frac{K_1 x^2}{(1-x)^2} = \frac{(1+0,076x+0,053y)}{(0,076x+0,053y+0,0053)} \rightarrow x = \frac{-z \pm \sqrt{K_1 z}}{(K_1 - z)}; \\ y = \frac{x}{K_3(1-x)+x}. \end{cases} \quad (A.15)$$

Зададимся температурой и по формулам (А.10), (А.11) находим K_1 и K_3 .

Температура равновесия $1402^\circ C$, $K_1 = 145,43 \cdot 10^6$, $K_3 = 4,91$.

Принимаем $x = 0,02$, тогда:

$$y = 0,0041;$$

$$z = 0,1426 \cdot 10^3;$$

$$x = 0,99 \cdot 10^{-3}.$$

Принимаем $x = 0,99 \cdot 10^{-3} \rightarrow y = 0,0002 \rightarrow z = 0,1859 \cdot 10^3$.

Аналогичным образом считаем значения x , уиз до тех пор, пока полученные значения не совпадут с заданными. Результаты вычислений приведены в таблице А.4, в которой также представлены изменения значений x и y по отношению к предыдущему значению.

Таблица А.4 – Расчетные коэффициенты диссоциации для CO_2 и H_2O , полученные с использованием метода последовательных приближений

Шаг	x	$\Delta x = x_n - x_{n+1}$	y	$\Delta y = y_n - y_{n+1}$	$z \cdot 10^3$
<i>Температура 1402°С</i>					
1	0,02	$1,9 \cdot 10^{-2}$	0,0041367601	$3,94 \cdot 10^{-3}$	0,1425724236
2	0,0009891524	$-1,40 \cdot 10^{-4}$	0,0002014940	$-2,86 \cdot 10^{-5}$	0,1859217392
3	0,0011294046	$1,26 \cdot 10^{-6}$	0,0002300897	$2,26 \cdot 10^{-7}$	0,1855057397
4	0,0011281418	$-1,14 \cdot 10^{-8}$	0,0002298322	$-2,3 \cdot 10^{-9}$	0,1855094769
5	0,0011281531	$1,02 \cdot 10^{-10}$	0,0002298345	$2,08 \cdot 10^{-11}$	0,1855094433
6	0,0011281530	-	0,0002298345	-	0,1855094436

Полученные значения x и y используем для расчета состава (m^3) и количества продуктов (объемные доли) сгорания в таблица А.5:

Таблица А.5 – Содержание продуктов горения m^3 , учитывая диссоциацию CO_2 и H_2O

CO_2	0,1511	0,1511
CO	$1,707 \cdot 10^{-4}$	$1,707 \cdot 10^{-4}$
H_2O	0,1061	0,1061
H_2	$2,438 \cdot 10^{-5}$	$2,438 \cdot 10^{-5}$
O_2	0,0054	0,0054
N_2	0,7333	0,7332
SO_2	0,004	0,004
Σ	1,000097	1

Теплосодержание продуктов горения (Таблица А.6):

Таблица А.6 – Теплосодержание продуктов горения

Теплосодержание продуктов горения генераторного газа	$i_0 \text{ без учета дис.} \cdot \Sigma = 2247 \cdot 1,000097 = 2246,6 \text{ кДж/м}^3$
Диссоциация CO_2	$Q_{\text{дис.}CO_2} \cdot 4,19 \cdot CO = -3045 \cdot 4,19 \cdot 1,707 \cdot 10^{-4} = -2,13 \text{ кДж/м}^3$

Продолжение таблицы А.6

Диссоциация H_2O	$Q_{дис. H_2O} \cdot 4,19 \cdot H_2 = -2580 \cdot 4,19 \cdot 2,438 \cdot 10^{-5}$ $= -0,26 \text{ кДж/м}^3$
Итого	$i_0 = i_0 \text{ безучета дис.} - \text{дис. } CO_2 - \text{дис. } H_2O = 2244,2 \text{ кДж/м}^3$

Температура при данном теплосодержании рассчитывается по формуле (4.9) (Глава 4). Подставляем значения теплоемкостей при заданной температуре до тех пор, пока не получится тождество (Таблица А.7).

$$t_i = \frac{2244,2}{0,1511 \overline{C_{CO_2}} + 1,707 \overline{C_{CO}} \cdot 10^{-4} + 0,1061 \overline{C_{H_2O}} + 2,438 \overline{C_{H_2}} \cdot 10^{-5} + 0,0054 \overline{C_{O_2}} + 0,7332 \overline{C_{N_2}} + 0,004 \overline{C_{SO_2}}}$$

Таблица А.7 – Результаты расчета температуры

Теоретическая температура процесса горения t_i , °С при	1402	1400,05
Теоретическая температура процесса горения t_i , °С при	1400,26	1400,26

Температура равновесия $1400,26 \text{ } ^\circ\text{C}$, $K_1 = 151,92 \cdot 10^6$, $K_3 = 4,9$.

Принимаем $x = 0,02 \rightarrow y = 0,0041 \rightarrow z = 0,1425 \cdot 10^3$.

Проведя аналогичный этап расчетов при температуре $1400,26 \text{ } ^\circ\text{C}$ получили следующую теоретическую температуру горения t_i (Таблица А.8).

Таблица А.8 – Результаты расчета температуры

Теоретическая температура процесса горения t_i , °С при	1400,26	1400,29
Теоретическая температура процесса горения t_i , °С при	1400,29	1400,29

Получив температуру равновесия $1400,29 \text{ } ^\circ\text{C}$, вычислили $K_1 = 151,92 \cdot 10^6$, $K_3 = 4,9$.

Принимаем $x = 0,02 \rightarrow y = 0,004 \rightarrow z = 0,1425 \cdot 10^3$.

В результате проведения еще одного шага расчета при температуре $1400,29 \text{ } ^\circ\text{C}$ получили (Таблица А.9):

Таблица А.9 – Результаты расчета температуры

Теоретическая температура процесса горения t_i , °С при	1400,29	1400,29
---	---------	---------

Принятая и полученная температуры равны. Таким образом, можно с уверенностью сказать, что использование генераторного газа даже низкого качества в печах в процессе термической активации бокситов возможно, так как достигается необходимая температура для протекания процесса $t_0 = \eta_{пиромет.} \cdot t_{теор.} = 0,75 \cdot 1400 = 1050 \text{ } ^\circ\text{C}$.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Расчет основных технологических параметров трубчатой вращающейся печи

1) Диаметр печи

Для определения диаметра печи необходимо было определить объем образующихся газов V_t , приведенных к средней температуре в печном пространстве. Для этого рассчитывалось время переработки 100 кг боксита по формуле (Б.1):

$$\tau = \frac{24 \cdot m_{\text{бокс.}}}{G}, \text{ часа} \quad (\text{Б.1})$$

где G – производительность по обожженному бокситу, принятая $300 \frac{\text{т}}{\text{сутки}}$.

$$\tau = \frac{24 \cdot 100}{300 \cdot 10^3} = 0,008 \text{ часа}$$

Количество отходящих газов на 100 кг боксита с учетом горения $84,5 \text{ м}^3$ топлива определяли по данным таблицы Б.1.

Таблица Б.1 – Характеристика отходящих газов

Компонент	Всего	CO ₂	H ₂ O	N ₂	O ₂	SO ₂
Количество, кг	244,57	49,94	38,26	153,19	1,26	1,91
Объем, м ³	197,15	25,42	47,61	122,56	0,88	0,67
% (вес.)	100,00	20,42	15,64	62,64	0,52	0,78
% (объемн.)	100,00	12,90	24,15	62,16	0,45	0,34

Расчет образующегося углекислого газа производится по формулам (Б.2), (Б.3):

$$V_{\text{CO}_2} = V_{\text{CO}_2 \text{ бокс.}} + V_{\text{CO}_2 \text{ г.г.}} \cdot Q_{\text{топлива}} = 0,14 + 0,1511 \cdot 84,5 = 25,42 \text{ м}^3 \quad (\text{Б.2})$$

$$m_{\text{CO}_2} = \frac{V_{\text{CO}_2} \cdot M_{\text{CO}_2}}{22,4} = \frac{25,42 \cdot 44}{22,4} = 49,94 \text{ кг} \quad (\text{Б.3})$$

Расход отходящих газов за секунду производится по формуле (Б.4):

$$Q_z = \frac{V_z}{\tau \cdot 3600} = \frac{197,15}{0,008 \cdot 3600} = 6,85 \text{ м}^3 / \text{сек} \quad (\text{Б.4})$$

Согласно заводской практики принимаем температуру отходящих газов 250°C . Тогда средняя температура составит (формула (Б.5))::

$$t_{\text{ср}} = \frac{t_{\text{проц. гор.}} \cdot \eta + t_z}{2} = \frac{1400,39 \cdot 0,75 + 250}{2} = 650^\circ \text{C} \quad (\text{Б.5})$$

где η – пирометрический коэффициент, равный 0,75.

При этой температуре средний объем газов в печи (формула (Б.6)):

$$V_t = 6,85 \cdot (1 + \beta t_{cp}) = 6,85 \cdot \left(1 + \frac{1}{273} 650\right) = 23,15 \text{ м}^3 \quad (\text{Б.6})$$

где β – коэффициент объемного расширения.

Тогда по формуле (4.10, Глава 4) диаметр печи будет составлять:

$$D = 1,13 \sqrt{\frac{23,15}{5}} = 2,43 \text{ м}$$

2) Минералогический состав боксита

Для расчета печи был выбран боксит Вежаю-Ворыквинское месторождения Среднего Тимана, в котором оксид алюминия представлен бемитом и диаспором. Кроме этого, он входит в состав каолинита и шамозита (амезит $\text{Fe}^{2+}_4\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_8$). Диоксид кремния на 80 % представлен каолинитом, и в меньших долях кварцем и амезитом. Оксиды железа находятся в гематите, гидрогематите, гетите, а также амезите. Диоксид титана представлен рутилом, а оксид кальция – кальцитом.

Расчет полиминерального состава боксита:

$$\begin{aligned} m_{\text{каоол.}} &= m_{\text{SiO}_2} \cdot \frac{M_{\text{каоол.}}}{2M_{\text{SiO}_2}} = 8 \cdot \frac{258}{120} = 17,2 \text{ кг.} \\ m_{\text{глин.}} &= \frac{m_{\text{каоол.}} \cdot M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{M_{\text{каоол.}}} = \frac{17,2 \cdot 102}{258} = 6,8 \text{ кг.} \\ m_{\text{вода каоол.}} &= \frac{m_{\text{каоол.}} \cdot 2M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{каоол.}}} = \frac{17,2 \cdot 36}{258} = 2,4 \text{ кг.} \\ m_{\text{амез.}} &= m_{\text{FeO}} \cdot \frac{M_{\text{амез.}}}{4M_{\text{FeO}}} = 2,4 \cdot \frac{747,5}{4 \cdot 71,85} = 6,24 \text{ кг.} \end{aligned}$$

Принимаем соотношение между количеством оксида алюминия в амезите и каолините равным 1/4.

$$\begin{aligned} m_{\text{глин.амез.}} &= m_{\text{FeO}} \cdot \frac{2M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{4M_{\text{FeO}}} = 2,4 \cdot \frac{203,92}{287,4} = 1,7 \text{ кг.} \\ \frac{m_{\text{глин.амез.}}}{m_{\text{глин.каоол.}}} \cdot 100 \% &= \frac{1,7}{6,8} \cdot 100 \% = 25 \% \end{aligned}$$

Масса кремнезема в амезите:

$$m_{\text{кремн.амез.}} = m_{\text{FeO}} \cdot \frac{2M_{\text{SiO}_2}}{4M_{\text{FeO}}} = 2,4 \cdot \frac{120,18}{287,4} = 1,0 \text{ кг.}$$

Масса воды в амезите:

$$m_{\text{вода амез.}} = m_{\text{амез.}} - m_{\text{FeO}} - m_{\text{Al}_2\text{O}_3} - m_{\text{SiO}_2} = 1,14 \text{ кг.}$$

Тогда масса кремнезема, приходящаяся на кварц составит:

$$m_{\text{кварц}} = m_{\text{SiO}_2 \text{ сум.}} - m_{\text{SiO}_2 \text{ амез.}} - m_{\text{SiO}_2 \text{ каоол.}} = 13,54 - 1 - 8 = 4,54 \text{ кг.}$$

Масса глинозема, входящая в состав бемита/диаспора:

$$m_{\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ бемит}} = m_{\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ сум.}} - m_{\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ ам}} - m_{\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ каол}} = 42,1 - 1,7 - 6,8 = 33,6 \text{ кг.}$$

Масса бемита/диаспора определяется по глинозему в нем:

$$m_{\text{бемит/диаспор}} = m_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot \frac{M_{\text{бемит}}}{2M_{\text{Al}_2\text{O}_3}} = 33,6 \cdot \frac{120}{102} = 39,53 \text{ кг.}$$

Масса воды в бемите/диаспоре:

$$m_{\text{вода бемит}} = m_{\text{бемит/диаспор}} - m_{\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ бемит}} = 39,53 - 33,6 = 6 \text{ кг.}$$

По количеству оксида кальция определяется масса кальцита:

$$m_{\text{кальц.}} = m_{\text{CaO}} \cdot \frac{M_{\text{кальц.}}}{M_{\text{CaO}}} = 0,34 \cdot \frac{100}{56} = 0,61 \text{ кг.}$$

Масса диоксида углерода в кальците:

$$m_{\text{CO}_2} = m_{\text{кальц.}} - m_{\text{CaO}} = 0,61 - 0,34 = 0,27 \text{ кг.}$$

Распределяем воду в гидрогематите и гетите в соотношении 9/1:

$$m_{\text{воды гидрогем.}} = (\text{ППП} - m_{\text{вода каол.}} - m_{\text{вода ам.}} - m_{\text{вода бемит}}) \cdot 0,9 = 3,09 \text{ кг.}$$

$$m_{\text{вода гетит}} = \text{ППП} - m_{\text{вода гидрогем.}} = 0,34 \text{ кг.}$$

По количеству воды определяем массу гидрогематита:

$$m_{\text{гидрогем.}} = m_{\text{вода}} \cdot \frac{M_{\text{гидрогем.}}}{3M_{\text{вода}}} = 3,09 \cdot \frac{213,6}{54} = 12,24 \text{ кг.}$$

Масса трехвалентного оксида железа в гидрогематите:

$$m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = m_{\text{гидрогем.}} - m_{\text{вода гидрогем.}} = 12,24 - 3,09 = 9,15 \text{ кг.}$$

Аналогично по массе воды определяется масса гетита:

$$m_{\text{гетит}} = m_{\text{вода}} \cdot \frac{M_{\text{гетит}}}{M_{\text{вода}}} = 0,34 \cdot \frac{177,7}{18} = 3,39 \text{ кг.}$$

Масса трехвалентного оксида железа в гетите:

$$m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = m_{\text{гетит}} - m_{\text{вода гетит}} = 3,39 - 0,34 = 3,05 \text{ кг.}$$

Масса трехвалентного оксида железа в гематите:

$$m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = m_{\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ сум.}} - m_{\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ гетит}} - m_{\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ гидрогем.}} = 8,84 \text{ кг.}$$

Расчет конечных продуктов горения.

Материальный баланс по шихте рассчитывали на 100 кг сухого боксита. Из шихты в термоактивированный боксит переходят все компоненты, за исключением паров воды и диоксида углерода, переходящих в газы. Двухвалентный оксид железа при термоактивации боксита переходит в трехвалентную форму. На протекание этой реакции расходуется 0,27 кг кислорода воздуха. Каолинит как было сказано ранее при обжиге в начале образует метакаолинит и далее из него образуется мулит,

γ -модификация Al_2O_3 и аморфный диоксид кремния. Часть боксита переходит в пыль. По составу пыль принимается идентичной составу обезвоженного боксита. Пыль считаем обратным продуктом, при умеренном пылеуносе 20 %.

За 1-й цикл будет унесено с газами:

$$m_I = \frac{m_{\text{бокс.}} \cdot 20}{100 \%} = 20 \text{ кг.}$$

За 2-й цикл будет унесено с газами:

$$m_{II} = \frac{(m_{\text{бокс.}} + m_I) \cdot 20}{100 \%} = 24 \text{ кг.}$$

В последующих циклах:

$$m_{III} = \frac{(m_{\text{бокс.}} + m_{II}) \cdot 20}{100 \%} = 24,8 \text{ кг.}$$

$$m_{IV} = \frac{(m_{\text{бокс.}} + m_{III}) \cdot 20}{100 \%} = 24,96 \text{ кг.}$$

Находящаяся в обороте пыль учитывается при составлении материального и теплового балансов.

Расчетный состав термоактивированного боксита представлен в таблице Б.2.

Таблица Б.2 –Вещественный состав исходного боксита

Соединения	Название	всего	Al ₂ O ₃	SiO ₂	H ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	CO ₂	FeO	Прочие
Al ₂ O ₃ ·H ₂ O	бемит/диаспор	39,53	33,60	0	6	0	0	0	0	0	0
Al ₂ O ₃ ·2Si ₂ O·2H ₂ O	каолинит	17,20	6,80	8,00	2,40	0	0	0	0	0	0
SiO ₂	кварц	4,54	0	4,54	0	0	0	0	0	0	0
α-Fe ₂ O ₃	гематит	8,84	0	0	0	8,84	0	0	0	0	0
Fe ₂ O ₃ ·3H ₂ O	гидрогематит	12,24	0	0	3,09	9,15	0	0	0	0	0
FeO(OH)	гетит	3,39	0	0	0,34	3,05	0	0	0	0	0
TiO ₂	рутил	2,27	0	0	0	0	2,27	0	0	0	0
CaCO ₃	кальцит	0,61	0	0	0	0	0	0,34	0,27	0	0
Fe ²⁺ ₄ Al ₄ Si ₂ O ₁₀ (OH) ₈	амезит	6,24	1,70	1,00	1,14	0	0	0	0	2,4	0
Прочие		5,21	5,14	0	0	0	0	0	0	0	0
Итого		100	100	42,10	13,54	12,90	21,04	2,27	0,34	0,27	2,40

Расчет состава пыли представлен в таблице Б.3

Таблица Б.3 – Химический состав пыли

Компонент	всего	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	CO_2	FeO	$H_2O_{связ}$	прочие
Количество в исх боксите, кг	100,0	42,10	13,54	21,04	2,27	0,34	0,27	2,40	12,90	5,14
Содержание в исх боксите, %	100,0	42,10	13,54	21,04	2,27	0,34	0,27	2,40	12,90	5,14
Количество в оборотной пыли, кг	24,96	10,51	3,38	5,25	0,57	0,08	0,07	0,60	3,22	1,28

Характеристика термоактивированного боксита представлена в таблице Б.4

Таблица Б.4–Термоактивированный боксит

Компонент	всего	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (муллит)	прочие
Количество, кг	87,1	38,70	12,20	23,71	2,27	0,34	4,74	5,14
Содержание, %	100,0	44,43	14,01	27,22	2,61	0,39	5,44	5,90

Расчетов состава отходящих технологических газов (таблица Б.5)

Таблица Б.5 – Состав и количество технологических газов

Компонент	Всего	CO_2	H_2O
Количество, кг	24,28	0,27	24,01
Объем, m^3	30,02	0,14	29,88
Состав объемный, %	100,00	0,45	99,55
Состав весовой, %	100,00	1,10	98,90

Рациональный состав термоактивированного боксита приведен в таблице Б.6.

Таблица Б.6 – Состав боксита после обжига

Соединения	всего	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	прочие
Al_2O_3	38,70	38,70	0	0	0	0	0
SiO_2	12,20	0	12,20	0	0	0	0
Fe_2O_3	23,71	0	0	23,71	0	0	0
TiO_2	2,27	0	0	0	2,27	0	0
CaO	0,34	0	0	0	0	0,34	0
Прочие	5,14	0	0	0	0	0	5,14
$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (муллит)*	4,74	3,4	1,34	0	0	0	0
Итого	87,10	42,10	13,54	23,71	2,27	0,34	5,14

Как было указано ранее (глава 2) распределение оксида алюминия в процессе термической активации между γ -модификацией Al_2O_3 и муллитом зависит от степени муллитизации. В наших расчетах выбираем это соотношение 50:50.

$$m_{Al_2O_3 \text{ мул.}} = m_{Al_2O_3 \text{ коал.}} \cdot 0,5 = 6,8 \cdot 0,5 = 3,4 \text{ кг.}$$

$$m_{SiO_2 \text{ мул.}} = m_{\text{мул.}} - m_{Al_2O_3 \text{ коал.}} = 4,74 - 3,4 = 1,34 \text{ кг.}$$

2) Материальный баланс

Вышеприведенные расчеты позволяют составить материальный баланс процесса термической активации боксита в трубчатой вращающейся печи таблица Б.7.

Таблица Б.7 – Материальный баланс

Материалы и продукты	Итого		Al ₂ O ₃		SiO ₂		Fe ₂ O ₃		TiO ₂		CaO		CO ₂		FeO		H ₂ O _{связ}		H ₂ O _{внеш}		Прочие	
	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%
ПОСТУПИЛО																						
Боксит влажный	111,1	81,5	42,1	80	13,54	80	13,54	80	2,27	80	0,34	80	0,27	80	2,4	80	12,9	80	11,11	100	5,14	80
Оборотная пыль	24,96	18,3	10,51	20	3,38	20	5,25	20	0,57	20	0,08	20	0,07	20	0,6	20	3,22	20	0	0	1,28	20
O _{2ок-ль}	0,27	0,2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Итого	136,3	100	52,61	100	16,92	100	26,29	100	2,84	100	0,42	100	0,33	100	3	100	16,12	100	11,11	100	6,42	100
ПОЛУЧЕНО																						
Термоактивированный боксит	87,1	63,9	42,1	80	13,54	80	23,71	82	2,27	80	0,34	80	0	0	0	0	0	0	0	0	5,14	80
Пыль	24,96	18,3	10,5	20	3,38	20	5,25	18	0,57	20	0,08	20	0,07	20	0,6	100	3,22	12	0	0	1,28	20
Газы	24,28	17,8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,27	80	0	0	0	24,01		88	0	0	
Итого	136,3	100	52,6	100	16,92	100	28,96	100	2,84	100	0,42	100	0,33	100	0,6	100	27,23		100		6,42	100

3) Длина печи

Расчет длины печи производится по следующим зонам: сушки, подогрева, кальцинации, охлаждения.

1) Теплопотребление материала по зонам

Теплопотребление материала рассчитывается исходя из следующей формулы (Б.7):

$$q = \sum q^{\text{вых.}} + \sum q^{\text{энд.}} - \left(\sum q^{\text{вх.}} + \sum q^{\text{экз.}} \right), \text{ кДж/т} \quad (\text{Б.7})$$

где $\sum q^{\text{вх.}}$ – теплосодержание материалов, поступающих в зону, кДж;

$\sum q^{\text{экз.}}$ – тепло экзотермических реакций в зоне, кДж;

$\sum q^{\text{вых.}}$ – теплосодержание материалов, выходящих из зоны, кДж;

$\sum q^{\text{энд.}}$ – тепло эндотермических реакций в зоне, кДж.

Расчет теплопотребления проводится исходя из массы влажного боксита - 111,1 кг.

Зона испарения. В зоне происходит удаление основной массы влаги и наблюдается максимальный пылеунос. Температуру на входе принимаем равной 20 °С, и на выходе ориентировочно 150 °С. Температура газов на входе 750 °С и на выходе 250 °С.

Таким образом нами было принято, удаляется вся внешняя влага, а пылеунос составляет 50 % от пылеуноса из печи.

В теплотехнических расчетах необходимо будет определять теплосодержание материала, поступающего и выходящего из зон, а также рассчитывать экзотермические и эндотермические реакции. Для этого был проведен анализ имеющейся справочной литературы по термодинамическим данным и для интересующих нас минералов были выбраны следующие величины (таблица Б.8).

Таблица Б.8 Теплосодержание минералов боксита

Минерал	Содержание в боксите, %	Теплосодержание, ккал/кг·К	Средняя
бемит/диаспор	0,40	0,55	0,66
каолинит	0,17	1,17	
кварц	0,05	0,75	
гематит	0,09	0,65	
гидрогематит	0,12	0,55	
гетит	0,03	0,84	
рутил	0,02	0,76	
кальцит	0,01	0,80	
амезит	0,06	0,55	
Прочие	0,05	0,5	

- Подогрев влажного боксита до 150 °С определяется по формуле (Б.8):

$$c_{вл.б.} \cdot m_{вл.б.} \cdot \Delta t_{вл.б.} = 0,66 \cdot (136,3 - (24,01 - 12,9) - 0,27 - 24,96 \cdot \frac{50}{100}) \cdot (150 - 20) = 9676 \text{ ккал} \quad (\text{Б.8})$$

- Тепло, затрачиваемое на нагрев, парообразование и нагрев паров внешней влаги определяется по формуле (Б.9):

$$122,2 \left[1(100 - 20) + 539 + 0,362 \frac{22,4}{18} (250 - 100) \right] = 83899 \text{ ккал} \quad (\text{Б.9})$$

- Тепло, затрачиваемое на подогрев пыли до 250 °С определяется по формуле (Б.10):

$$0,66 \cdot 24,96 \cdot \frac{50}{100} \cdot (250 - 20) = 1899 \text{ ккал} \quad (\text{Б.10})$$

- Тепло, отдаваемое пылью, выносимой из зоны определяется по формуле (Б.11):

$$0,66 \cdot 24,96 \cdot \frac{50}{100} \cdot (750 - 250) = 4129 \text{ ккал} \quad (\text{Б.11})$$

- Теплоотдача газовой фазы зоны подогрева определяется по формуле (Б.12):

$$c_g \sum V_g \Delta t_g = 0,436 \cdot 11,24 \cdot (750 - 250) = 2452 \text{ ккал} \quad (\text{Б.12})$$

$$\sum V_r = 0,14 \text{ CO}_2 + 11,1 \text{ H}_2\text{O}_{\text{внеш}}$$

Суммарное теплосодержание в зоне:

$$9676 + 83899 + 1899 - 4129 - 2452 = 88894 \text{ ккал}$$

Зона подогрева. В ней удаляется кристаллогидратная вода, сухой боксит нагревается до температуры примерно 750 °С; температура газов при этом на входе составляет 1200 °С, а пылеунос материала – 25 % от общего пылеуноса.

- Нагрев сухого боксита (формула (Б.13)):

$$c_{сух.б.} \cdot m_{сух.б.} \cdot \Delta t_{сух.б.} = 0,66 \cdot (136,3 - 27,23 - 0,27 - 24,96 \cdot \frac{50+25}{100}) \cdot (750 - 150) = 35780 \text{ ккал} \quad (\text{Б.13})$$

- Скрытая теплота парообразования и нагрев паров кристаллогидратной влаги (формула (Б.14)):

$$12,75 \left[539 + 0,376 \frac{22,4}{18} (750 - 150) \right] = 10452 \text{ ккал} \quad (\text{Б.14})$$

- Тепло, затрачиваемое на подогрев пыли до 750 °С (формула (Б.15)):

$$0,66 \cdot 24,96 \cdot \frac{25}{100} \cdot (750 - 150) = 2478 \text{ ккал} \quad (\text{Б.15})$$

- Эндотермический эффект от процесса потери кристаллогидратной влаги бемита (формула (Б.16)):

$$\frac{m_{Al_2O_3} \cdot Q}{M_{Al_2O_3}} = \frac{33,6 \cdot 2400}{102} = 791 \text{ ккал} \quad (\text{Б.16})$$

- Эндотермический эффект разложения гидрогематита (формула (Б.17)):

$$\frac{m_{Fe_2O_3 \cdot 3H_2O} \cdot Q}{M_{Fe_2O_3}} = \frac{12,24 \cdot 9100}{213,6} = 521 \text{ ккал} \quad (\text{Б.17})$$

- Тепловой эффект от разложения амезита (формула (Б.18)):

$$\frac{m_{H_2O_{амез.}} \cdot Q}{M_{H_2O}} = \frac{1,14 \cdot 2400}{18} = 151 \text{ ккал} \quad (\text{Б.18})$$

- Экзотермический эффект окисления оксида железа (II) (формула (Б.19)):

$$\frac{m_{FeO} \cdot Q}{M_{FeO}} = \frac{2,4 \cdot 33621,3}{71,85} = 1123 \text{ ккал} \quad (\text{Б.19})$$

- Эндотермический эффект при разложении гетита (формула (Б.20)):

$$\frac{m_{FeO(OH)} \cdot Q}{M_{FeO(OH)}} = \frac{3,39 \cdot 6696}{88,85} = 256 \text{ ккал} \quad (\text{Б.20})$$

- Эндотермический эффект образования метакаолинита (формула (Б.21)):

$$\frac{m_{Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O} \cdot Q}{M_{Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O}} = \frac{3,33 \cdot 60948}{258,14} = 4061 \text{ ккал} \quad (\text{Б.21})$$

- Теплосодержание пыли, вносимой из зоны кальцинации (формула (Б.22)):

$$0,66 \cdot 24,96 \cdot \frac{25}{100} \cdot (1200 - 750) = 1858 \text{ ккал} \quad (\text{Б.22})$$

- Теплосодержание газовой фазы, передаваемое из зоны кальцинации (формула (Б.23)):

$$c_z \sum V_z \Delta t_z = 0,526 \cdot 0,14 \cdot (1200 - 750) = 32 \text{ ккал} \quad (\text{Б.23})$$

Суммарное теплосодержание в зоне:

$$35780 + 10452 + 2478 + 791 + 521 + 151 - 1123 + 256 + 4061 - 1858 - 32 = 43354 \text{ ккал}$$

Зона кальцинации. Для этой зоны характерно разложение карбонатов, метакаолинита, образование двукальциевого силиката. Температура обжигаемого материала на выходе 1000 °С; а газовой фазы 1300 °С. Пылеунос 25 % от общего пылеуноса.

- Нагрев обожженного материала (формула (Б.24)):

$$c_{об.бокс.} \cdot m_{об.бокс.} \cdot \Delta t_{об.бокс.} = 0,66 \cdot 87,1 \cdot (1000 - 750) = 14409 \text{ ккал} \quad (\text{Б.24})$$

- Тепло, затрачиваемое на подогрев пыли до 1300 °С (формула (Б.25)):

$$c_n m_n \Delta t_n = 0,66 \cdot 24,96 \cdot \frac{25}{100} \cdot (1300 - 750) = 2271 \text{ ккал} \quad (\text{Б.25})$$

- Нагрев технологических газов до 1300 °С (формула (Б.26)):

$$c_2 \sum V_2 \Delta t_2 = 0,526 \cdot 0,14 \cdot (1300 - 750) = 39 \text{ ккал} \quad (\text{Б.26})$$

- Диссоциация кальцита (формула (Б.27)):

$$\frac{m_{\text{CaCO}_3} \cdot Q}{M_{\text{CaCO}_3}} = \frac{0,61 \cdot 42500}{100} = 258 \text{ ккал} \quad (\text{Б.27})$$

- Энтальпия реакции образования 2CaO·SiO (формула (Б.28)):

$$\frac{m_{\text{CaO}} \cdot Q}{2M_{\text{CaO}}} = \frac{0,34 \cdot 28400}{112} = 86 \text{ ккал} \quad (\text{Б.28})$$

- Энтальпия реакции разложения метакаолинита (формула (Б.29)):

$$\frac{m_{\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2} \cdot Q}{6M_{\text{CaCO}_3}} = \frac{(6,8 + 8) \cdot 126660}{1332,84} = 1406 \text{ ккал} \quad (\text{Б.29})$$

Суммарное теплосодержание в зоне:

$$14405 + 2271 + 39 + 258 - 86 - 1406 = 15484 \text{ ккал}$$

Зона охлаждения. В этой зоне продукты термической активации боксита охлаждаются до 800 °С.

Теплопотребление в зоне (формула (Б.30)):

$$c_{\text{прод.акт.}} m_{\text{прод.акт.}} t_{\text{прод.акт.}} = 0,66 \cdot 87,1 \cdot (1000 - 800) = 11527 \text{ ккал} \quad (\text{Б.30})$$

Теплопотребление материала по зонам сведено на основании расчетов в таблицу Б.9.

Таблица Б.9 – Теплопотребление материала по зонам

Зона	Теплопотребление		
	Мкал	МДж	%
Испарения	88,894	372,466	65
Подогрева	43,354	181,653	32
Кальцинации	15,484	64,878	11
Охлаждения	-11,527	-48,298	-8
Итого	136,205	570,699	100

Теплопотребление исходного боксита q определяются:

$$\frac{136205}{0,1394} = 977,1 \text{ Мкал/т}$$

В свою очередь теплопотребление термоактивированного боксита будет равно:

$$\frac{136205}{0,08715} = 1562,9 \text{ Мкал/т}$$

2) Состав газовой фазы по зонам

Зона кальцинации. Для этой зоны характерно разложение карбонатов и наличие газов горения топлива, приведенных к одному знаменателю, а именно к переработке 100 кг сухого боксита(формула (Б.31)):

$$V_{z.z.} \cdot V_{m.z.} = 1,98 \cdot 84,5 = 167,13 \text{ м}^3 \quad (\text{Б.31})$$

При диссоциации кальцита объем CO_2 - 0,14 м^3 .

Суммарный объем газов $V_z^{\text{кальц.}} = 167,13 + 0,14 = 167,27 \text{ м}^3$

Усредненный объем в зоне $\overline{V_z^{\text{кальц.}}} = 167,13 + 0,14 \cdot 0,5 = 167,2 \text{ м}^3$

CO_2 %_(об.) в газовой фазе(формула (Б.32)):

$$\text{CO}_2 = \frac{V_{\text{CO}_2 \text{ б.}} \cdot 0,5 + V_{\text{CO}_2} \cdot V_m}{V_z^{\text{кальц.}}} 100 \% = \frac{0,14 \cdot 0,5 + 0,3 \cdot 84,5}{167,2} 100 \% = 15,2 \% \quad (\text{Б.32})$$

Аналогично для второго трехатомного газа (паров воды) (формула (Б.33)):

$$\text{H}_2\text{O} = \frac{V_{\text{H}_2\text{O}} \cdot V_m}{V_z^{\text{кальц.}}} 100 \% = \frac{0,21 \cdot 84,5}{167,2} 100 \% = 10,6 \% \quad (\text{Б.33})$$

Зона подогрева. В газовую фазу из боксита переходит 12,9 кг воды или 16,06 м^3 при н.у.

$$\sum V_z^{\text{подогрев.}} = V_z^{\text{кальц.}} + V_{\text{H}_2\text{O}} = 167,13 + 16,06 = 183,25 \text{ м}^3 \quad (\text{Б.34})$$

Усредненный объем в зоне(формула (Б.35)):

$$\overline{V_z^{\text{подогрев.}}} = V_z^{\text{кальц.}} + 0,5 \cdot V_{\text{H}_2\text{O}} = 167,13 + 0,5 \cdot 16,06 = 175,22 \text{ м}^3 \quad (\text{Б.35})$$

CO_2 %_(об.) в газовой фазе (формула (Б.36)):

$$\text{CO}_2 = \frac{V_{\text{CO}_2} + V_{\text{CO}_2} \cdot V_m}{V_z^{\text{подогрев.}}} 100 \% = \frac{0,14 \cdot 0,5 + 0,3 \cdot 84,5}{175,22} 100 \% = 14,5 \% \quad (\text{Б.36})$$

H_2O %_(об.) в газовой фазе (формула (Б.37)):

$$\text{H}_2\text{O} = \frac{V_{\text{H}_2\text{O}} \cdot V_m + V_{\text{H}_2\text{O} \text{ б.}} \cdot 0,5}{V_z^{\text{подогрев.}}} 100 \% = \frac{0,21 \cdot 84,5 + 16,06 \cdot 0,5}{175,22} 100 \% = 14,7 \% \quad (\text{Б.37})$$

Зона испарения. Их влажного боксита в газовую фазу переходит 11,1 кг воды - 13,83 м^3 при н.у.

$$\sum V_z^{\text{испар.}} = 197,15 \text{ м}^3.$$

Усредненный объем газов в зоне:

$$\overline{V_z^{\text{испар.}}} = 183,25 + 0,5 \cdot 13,83 = 190,17 \text{ м}^3$$

CO_2 %_(об.) в газовой фазе:

$$\text{CO}_2 = \frac{V_{\text{CO}_2} + V_{\text{CO}_2} \cdot V_m}{\overline{V_z^{\text{испар.}}}} 100 \% = \frac{0,14 + 0,3 \cdot 84,5}{190,17} 100 \% = 13,4 \%$$

H_2O %_(об.) в газовой фазе:

$$H_2O = \frac{V_{H_2O} \cdot V_m + V_{H_2O \text{ б.}} \cdot 0,5}{\bar{V}_z} 100 \% = \frac{0,21 \cdot 84,5 + 16,06 + 13,83 \cdot 0,5}{190,17} 100 \% = 21,4 \%$$

3) *Скорость движения материала в печи и коэффициент заполнения печи материалом*

Для определения скорости движения материала в печи воспользуемся эмпирической формулой, выведенной Д.А. Диомидовским (Б.38)

$$\omega_m = 5,78 D \beta n, \frac{м}{час}, \text{ где} \quad (Б.38)$$

D, β, n соответственно равны: внутреннему диаметру печного пространства (2,5 м), углу наклона печи (2°) и скорости вращения (0,8 об./мин).

$$\omega_m = 5,78 \cdot 2,5 \cdot 2 \cdot 0,8 = 23,1 \text{ м/час}$$

Коэффициент заполнения печи материалом φ определим используя уравнение производительности печи: (Б.39):

$$A = \varphi \frac{\pi D^2}{4} \omega_m \gamma \tau, \text{ т/сутки}, \quad (Б.39)$$

где A – среднее количество материала, проходящего через зону, т/сут;

γ – насыпная плотность материала в зоне, т/м³;

τ – время работы печи в сутки, час/сут.

Решая относительно φ , получаем:

$$\varphi = \frac{4A}{\pi D^2 \omega_m \gamma \tau}, \% \quad (Б.40)$$

Определим производительность печи в зоне испарения:

$$A = \frac{300 \frac{(87,16 + (87,16 - 24,96 \cdot 0,5 - 11,11 - 0,27))}{2}}{87,16} = 428,4 \text{ т/сутки}$$

При средней насыпной плотности $\gamma = 1,36 \frac{т}{м^3}$ (данные получены на основе лабораторных экспериментов, глава 3).

$$\varphi = \frac{4 \cdot 428,4}{3,14 \cdot 2,5^2 \cdot 23,1 \cdot 1,36 \cdot 24} = 11,57 \%$$

По найденному коэффициенту заполнения материалом поперечного сечения печи из геометрической зависимости можно найти численные значения длин хорды и дуги. (рисунок Б.1).

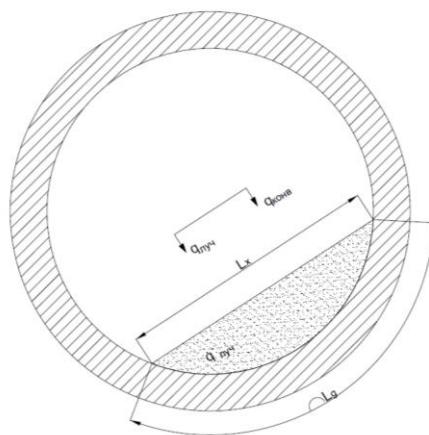


Рисунок Б.1 –Схематичное расположение материала в печном пространстве

Площадь, занимаемая обжигаемым материалом по срезу печного пространства соответствует площади сегмента и определяется по формуле (Б.42):

$$F_c = \frac{\pi D^2}{4} \varphi = \frac{3,14 \cdot 2,5^2}{4} 11,57 = 0,57 \text{ м}^2 \quad (\text{Б.42})$$

Зная площадь сегмента можно определить центральный угол сегмента, длины хорды и дуги, которые будут равны соответственно: $\alpha = 60^\circ$, $l_x = 2,5 \text{ м}$, $l_g = 2,62 \text{ м}$.

В таблицу Б.10 внесены расчетные значения φ , l_x и l_g для зоны подогрева, зоны кальцинации и зоны охлаждения.

Таблица Б.10– Расчетные значения параметров сегмента для зон печи

Зона	A, т/сутки	τ , т/м ³	φ , %	F_c , м ²	α , град.	L_x , м	L_g , м
Испарения	428,4	1,36	11,57	0,57	60	2,5	2,62
Подогрева	388,3	1,31	10,89	0,53	59	2,46	2,57
Кальцинации	343,0	1,27	9,92	0,49	57	2,39	2,49
Охлаждения	300,0	1,31	8,41	0,41	54	2,27	2,36

4) Расчет длин зон по условиям теплообмена

Зона испарения. Зону следует рассматривать как сушильный агрегат барабанного типа с отсутствием продольных полок для пересыпания материала, в котором печные газы выполняют функцию сушильного агента.

В первом приближении из-за отсутствия необходимых экспериментальных данных, длину зоны испарения определяли по формуле (Б.43):

$$L_{исп.} = \frac{A(\omega_{исх} - \omega_{подс})}{\Delta \omega \tau \frac{\pi D^2}{4}}, \text{ м} \quad (\text{Б.43})$$

где $\omega_{\text{влаж.б.}}$, $\omega_{\text{сух.}}$ — содержание влаги во влажном и сухом боксите, доли единицы;

$\Delta \omega$ — допустимое напряжение рабочего пространства

сушильной зоны печи по удаляемой влаге, $\frac{\text{т}}{\text{м}^3 \text{ час}}$.

С учетом оборотной пыли $\omega_{\text{влаж.б.}} = \frac{11,11}{136,4} = 0,0815$, а $\omega_{\text{сух.}} = 0$.

Значения напряжения $\Delta\omega$ для барабанных сушилок, работающих на кусковых материалах, принимаются по опытным данным в диапазоне $0,05-0,15 \frac{m}{m^3 \text{час}}$.

Примем значение допустимого напряжения рабочего пространства печи, работающей на генераторном газе равным $0,15 \frac{m}{m^3 \text{час}}$

$$A = \frac{300 \cdot 136,3}{87,1} = 470 \frac{m}{\text{сутки}}$$

$$L_{\text{исп.}} = \frac{470 \cdot 0,0815}{0,15 \cdot 24 \frac{3,14 \cdot 2,5^2}{4}} = 2,2 \text{ м}$$

Зона подогрева. Для зоны подогрева, также как и для зоны кальцинации характерен теплообмен, осуществляемый за счет конвекции и радиации, преимущество каждой из них будет определяться температурным режимом, поэтому для определения производительности зоны можно воспользоваться следующим уравнением (Б.44):

$$A = \frac{((q_{\text{рад.}} + q_{\text{конв.}})l_x + q_{\text{рад.}}l_g)L\tau}{q}, \text{ м/сутки} \quad (\text{Б.44})$$

где

$q_{\text{рад.}}, q_{\text{рад.}}$ — величины тепловых потоков, соответственно на открытую и закрытую поверхности м

$q_{\text{конв.}}$ — конвективный тепловой поток, $\frac{\text{ккал}}{\text{м}^2 \text{час}}$;

Длина зоны подогрева (формула (Б.45)):

$$L_{\text{подогрев.}} = \frac{Aq}{((q_{\text{луч.}} + q_{\text{конв.}})l_x + q_{\text{луч.}}l_g)\tau}, \text{ м} \quad (\text{Б.45})$$

Тепловые потоки в рабочем пространстве печи для радиационного теплообмена определяем (формулы (Б.46-Б.52)):

$$q_{\text{рад.}} = C_{ГКМ} \left[\left(\frac{T_z}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_{\text{матер.}}}{100} \right)^4 \right], \text{ ккал/м}^2 \text{час} \quad (\text{Б.46})$$

где $C_{ГКМ}$ — коэффициент излучения учитывающий теплообмен между газом, кладкой и материалом.

$$C_{ГКМ} = 4,96 \varepsilon_m \frac{\omega + 1 - \varepsilon_z}{(\varepsilon_m + \varepsilon_z (1 - \varepsilon_m))^{\frac{1 - \varepsilon_z}{\varepsilon_z}} + \omega}, \text{ ккал/м}^2 \text{час}^\circ \text{К}^4 \quad (\text{Б.47})$$

где $\varepsilon_{\text{матер.}}$ — степень черноты материала, принимаем равная 0,75

ω — степень развития кладки, равная отношению (формула (Б.48)) (Б.48)

$$\frac{\pi D \cdot l_g}{l_x} = 2,1$$

ε_r — степень черноты газовой фазы (формула (Б.49))

$$\varepsilon_z = (\varepsilon_{CO_2} + \varepsilon_{H_2O})f \quad (Б.49)$$

$\varepsilon_{CO_2}, \varepsilon_{H_2O}$, — степени черноты газов CO_2 и H_2O ;

f — поправочный коэффициент при использовании генераторного газа равен 1;

T_r и $T_{\text{матер.}}$ — средние температуры газов и материала, К.

$$q_{\text{рад.}} = C_{KM} \left[\left(\frac{T_K}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_{\text{матер.}}}{100} \right)^4 \right], \text{ ккал/м}^2\text{час} \quad (Б.50)$$

где C_{KM} — приведенный коэффициент излучения от кладки на шихту:

$$C_{KM} = \frac{4,96}{\frac{1}{\varepsilon_M} + \frac{1}{\varepsilon_K} - 1}, \text{ ккал/м}^2\text{час}^\circ K^4 \quad (Б.51)$$

ε_K — степень черноты кладки, принимаем $\varepsilon_K = 0,75$;

T_K — средняя температура кладки, К.

$$q_{\text{конв.}} = 9\omega_0(t_K - t_{\text{матер.}}), \text{ ккал/м}^2\text{час} \quad (Б.52)$$

где ω_0 — условная скорость газов в печи для зоны при н.у.;

$t_K, t_{\text{матер.}}$ — средние температуры газов и материала, °С.

Определение длины зоны подогрева.

Определяем степень черноты газов ε_r при следующем составе, дол.ед: 0,145 CO_2 , 0,147 H_2O и эффективной длине лучей газового потока определяемых по формуле (Б.53):

$$S_{\text{эфф}} = n_z \frac{4F_{\text{печи}}}{S_{\text{пер}}}, \text{ м} \quad (Б.53)$$

где n_z — коэффициент эффективности газового излучения,

$F_{\text{печи}}$ — площадь свободного сечения печи, м²;

$S_{\text{пер}}$ — периметр свободного сечения печи, м.

$$F_{\text{печи}} = \frac{\pi D^2}{4} - F_c = \frac{3,14 \cdot 2,5^2}{4} - 0,53 = 4,37 \text{ м}^2 \quad (Б.54)$$

$$S_{\text{пер}} = \frac{\pi D(360 - \alpha)}{360} - l_x = \frac{3,14 \cdot 2,5(360 - 59)}{360} - 2,46 = 9,02 \text{ м} \quad (Б.55)$$

Таким образом, находим эффективную длину лучей газового потока:

$$S_{\text{эфф.}} = 0,8 \frac{4 \cdot 4,38}{9,02} = 1,55 \text{ м};$$

и по графикам [92] находим степени черноты CO_2 и H_2O соответственно равные: $\varepsilon_{CO_2} = 0,145$; $\varepsilon_{H_2O} = \varepsilon'_{H_2O} \epsilon = 0,22 \cdot 1,1 = 0,198$ и по ним определяем степень черноты газовой фазы:

$$\varepsilon_g = (0,145 + 0,198) \cdot 1,0 = 0,343$$

Определим значения $C_{ГКМ}$ и C_{KM} по формулам (Б.46) и (Б.50):

$$C_{ГКМ} = 4,96 \cdot 0,75 \frac{2,1 + 1 - 0,343}{(0,75 + 0,343(1 - 0,75)) \frac{1 - 0,343}{0,343} + 2,1} = 2,78 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{К}^4$$

$$C_{KM} = \frac{4,96}{\frac{1}{0,75} + \frac{1}{0,75} - 1} = 2,98 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{К}^4$$

Определяем величины тепловых потоков по формулам (Б.47), (Б.49), (Б.51):

$$q_{\text{рад.}} = 2,78 \left[\left(\frac{975 + 273}{100} \right)^4 - \left(\frac{450 + 273}{100} \right)^4 \right] = 59906 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{час}$$

Средняя температура кладки:

$$\bar{t}_k = \frac{975 + 450}{2} = 713^\circ \text{C}$$

$$q'_{\text{рад.}} = 2,98 \left[\left(\frac{713 + 273}{100} \right)^4 - \left(\frac{450 + 273}{100} \right)^4 \right] = 19939 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{час}$$

$$\omega_0 = \frac{\frac{V_g^{\text{подогрев.}}}{\tau \cdot 3600}}{F} = \frac{\frac{175,22}{0,008 \cdot 3600}}{7,065} = 0,86 \quad (\text{Б.56})$$

$$q_{\text{конв}} = 2,5^2 \cdot 0,86(975 - 450) = 2826 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{час}$$

По формуле (Б.45):

$$L_{\text{подогрев.}} = \frac{300 \cdot 43358 \cdot 10}{((59906 + 2826) \cdot 2,46 + 19939 \cdot 2,57)24} = 34,6 \text{ м}$$

Зона кальцинации. Средняя температура газовой фазы и кладки соответственно: 1250 и 1063 °С.

Аналогичным образом, с учетом состава газовой фазы, дол.ед: 0,152 CO_2 , 0,106 H_2O ; среднеэффективной длины луча $S_{\text{эфф}} = 1,58$ м, рассчитывалась степень черноты газовой фазы:

$$\varepsilon_g = (0,12 + 0,129) \cdot 1,0 = 0,259$$

Далее определялись степень развития кладки, коэффициенты $C_{ГКМ}$, C_{KM} , условная скорость газов для зоны кальцинации:

$$\omega = \frac{3,14 \cdot 2,5 - 2,49}{2,39} = 2,24$$

$$C_{ГКМ} = 4,96 \cdot 0,75 \frac{2,24 + 1 - 0,259}{(0,75 + 0,259(1 - 0,75)) \frac{1 - 0,259}{0,259} + 2,24} = 2,89 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{К}^4$$

$$C_{KM} = \frac{4,96}{\frac{1}{0,75} + \frac{1}{0,75} - 1} = 2,98 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{К}^4$$

$$\omega_0 = \frac{\frac{167,2}{0,008 \cdot 3600}}{7,065} = 0,82$$

Определяем величины тепловых потоков по формулам и рассчитываем длину зоны кальцинации:

$$q_{\text{рад.}} = 2,89 \left[\left(\frac{1063+273}{100} \right)^4 - \left(\frac{875+273}{100} \right)^4 \right] = 105212 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{час}$$

$$q'_{\text{рад.}} = 2,98 \left[\left(\frac{1250+273}{100} \right)^4 - \left(\frac{875+273}{100} \right)^4 \right] = 42980 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{час}$$

$$q_{\text{конв}} = 2,5^2 \cdot 0,82 (1250-875) = 1926 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{час}$$

$$L_{\text{кальц.}} = \frac{300 \cdot 15488 \cdot 10}{((105212+1926) \cdot 2,39 + 42980 \cdot 2,49)24} = 7,4 \text{ м}$$

Зона охлаждения. Находясь за корнем факела, где теплообменные процессы играют незначительную роль, длину зоны охлаждения принимают по данным практики:

$$L_{\text{охл.}} = 1,5 \text{ м}$$

Рассчитывая по условиям теплообмена длина печи, составила:

$$L_{\text{печи}} = L_{\text{исп.}} + L_{\text{подогр.}} + L_{\text{кальц.}} + L_{\text{охл.}} = 2,2 + 34,6 + 7,4 + 1,5 = 45,7 \text{ м} \quad (\text{Б.57})$$

Принимаем $L_{\text{печи}} = 46 \text{ м}$

5) Проверка размеров печи по времени пребывания материала

Рассчитанная по условиям теплообмена длина каждой зоны проверяется по минимально необходимому времени пребывания материала (формула (Б.58)):

$$L_{\text{печи}} = w_m \tau_{\text{пр.}}, \text{ м} \quad (\text{Б.58})$$

где $\tau_{\text{пр.}}$ — минимально необходимое время пребывания материала в зоне, час.

По данным заводской практики, минимально необходимое время пребывания ориентировочно составляет $\tau_{\text{пр.}} = 1,3 - 2 \text{ часа}$.

При выбранном времени пребывания материала равном 2 часам, длина печи составила:

$$L_{\text{печи}} = 23,1 \cdot 2 = 46 \text{ м}$$

Рассчитанные размеры печи по условиям теплообмена можно считать окончательными.

$$L_{\text{печи}} = 46 \text{ м}$$

4) Тепловой баланс

Расчет теплового баланса проводится на основании полученных данных по теплопотреблению материала и материальному балансу. Тепловой баланс печи рассчитывается на время переработки 100 кг сухого боксита.

Приход тепла

- тепло от горения топлива (формула (Б.59)):

$$Q_{гор} = Q_H^p m = 1062 \cdot 84,55 = 89746 \text{ ккал} \quad (\text{Б.59})$$

- физическое тепло боксита (формула (Б.60)):

$$Q_b = c_b m_b t_b + c_g m_g t_g = 0,66 \cdot (136,4 - 11,11) \cdot 20 + 1 \cdot 11,11 \cdot 20 = 1880 \text{ ккал} \quad (\text{Б.60})$$

- физическое тепло воздуха (формула (Б.61)):

$$Q_{воз} = c_{воз} V_{воз} t_{воз} = 0,31 \cdot 1,05 \cdot 84,5 \cdot 20 = 549 \text{ ккал} \quad (\text{Б.61})$$

- физическое тепло топлива (формула (Б.62)):

$$Q_m = c_m V_m t_m \cdot \frac{100}{\sum v_{\text{топлива без CnHm}}} = 0,309 \cdot 84,5 \cdot 20 \cdot \frac{100}{95,85} = 545 \text{ ккал} \quad (\text{Б.62})$$

- тепло экзотермических реакций (формула (Б.63)):

$$Q_{экз} = 86 + 1123 + 1406 = 2616 \text{ ккал} \quad (\text{Б.63})$$

Итого приход тепла (формула (Б.64)):

$$Q_{гор} + Q_b + Q_{возд} + Q_m + Q_{экз} = 95335 \text{ ккал} \quad (\text{Б.64})$$

Несмотря на то, что отдельные статьи баланса, такие как физическое тепло воздуха и топлива выходят за пределы точности расчета, для соблюдения методики их целесообразно сохранить.

Расход тепла

- физическое тепло термоактивированного боксита (формула (Б.65)):

$$Q_{m/a. б.} = c_{m/a. б.} m_{m/a. б.} t_{m/a. б.} = 0,66 \cdot 87,1 \cdot 800 = 46108 \text{ ккал} \quad (\text{Б.65})$$

- физическое тепло пыли (формула (Б.66)):

$$Q_n = c_n m_n t_n = 0,66 \cdot 24,96 \cdot 250 = 4129 \text{ ккал} \quad (\text{Б.66})$$

- тепло эндотермических реакций (формула (Б.67)):

$$Q_{энд} = 539(11,11 + 16,12 - 3,22) + 791 + 521 + 256 + 4061 + 258 = 18830 \text{ ккал} \quad (\text{Б.67})$$

- тепло отходящих газов (формула (Б.68)):

$$Q_z = c_z V_z t_z = 0,354 \cdot 197,15 \cdot 250 = 17448 \text{ ккал} \quad (\text{Б.68})$$

- потери во внешнюю среду.

Потери тепла через огнеупорный и теплоизоляционный материалы по зонам печи определялись в следующем порядке:

1. Принималось, что сквозной теплообмен между газовой фазой печного пространства ($t_{\text{газ.фаза}}$) и окружающей средой ($t_{\text{окруж.}} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$) происходит в стационарном режиме.

2. Задаваясь в первом приближении температурой на наружной поверхности печи ($t_{\text{наруж.}}$), находилась средняя температура по которой рассчитывался критерий конвективной теплоотдачи Нуссельта (формула (Б.69)):

$$Nu = c(Gr \cdot Pr)_{t_{\text{cp}}}^n \quad (\text{Б.69})$$

где t_{cp} - определяющая температура по которой находились значения физических параметров, входящих в критерии

c и n – коэффициенты, зависящие от численного значения произведения $Gr \cdot Pr$

Исходя из полученного значения критерия Нуссельта по формуле, определяется коэффициент теплоотдачи α (формула (Б.70)):

$$\alpha = \frac{Nu \cdot \lambda_{\text{воз}}}{l} \quad (\text{Б.70})$$

где $\lambda_{\text{воз}}$ – коэффициент теплопроводности воздуха,

l - линейный размер, характерный для нашей системы (диаметр печи)

3. В первом приближении рассчитывается плотность теплового потока по формуле (Б.71):

$$q = \alpha \cdot (t_{\text{наруж.}} - t_{\text{окруж.}}) \quad (\text{Б.71})$$

4. Тепловое сопротивление кожуха печи $r = \delta / \lambda_{\text{ст}} \rightarrow 0$, поэтому оно не принимается во внимание и плотность теплового потока определяется как теплоотдача от теплоизоляционного материала печи в окружающую среду.

5. Температура на границе между огнеупорным материалом печи шамотом и теплоизоляционным материалом рассчитывалась по уравнению (Б.72):

$$t_{\text{границ.}} = \sqrt{t_{\text{наруж.}}^2 + \frac{2(q \cdot \delta - a)}{b}} \quad (\text{Б.72})$$

где q - плотность теплового потока при стационарном режиме,

a и b – коэффициенты, входящие в уравнение определения теплопроводности теплоизоляционного слоя (Б.73):

$$\lambda_{\text{тепл.}} = a + b \left(\frac{t_{\text{границ.}} + t_{\text{наруж.}}}{2} \right) \quad (\text{Б.73})$$

6. Аналогичным образом рассчитывали температуру внутренней поверхности зоны печи ($t_{внутр.}$).

7. По разности температур между газовой фазой и найденной температурой внутренней поверхности зоны печи, а также состава газовой фазы и скорости ее движения в печном пространстве определялся коэффициент суммарной теплоотдачи конвекцией и радиацией ($\alpha_{суммар.}$).

8. Проверялась плотность теплового потока с использованием формулы (Б.74):

$$q = \frac{t_{газ.фаза} - t_{окруж.}}{\frac{1}{\alpha} + \frac{\delta_{тепл.}}{\lambda_{тепл.}} + \frac{\delta_{шамот}}{\lambda_{шамот}} + \frac{1}{\alpha_{суммар.}}} \quad (\text{Б.74))}$$

9. При разнице между найденным значением теплового потока и принятым (в первом приближении) корректируется температура наружной поверхности печного пространства и расчет повторяется (метод последовательных приближений).

Потери тепла всей поверхностью печи во внешнюю среду определяется как сумма тепловых потерь по отдельно рассчитанным зонам, которые за время термоактивации 100 кг боксита составят:

$$Q_{пот} = 8955 \text{ ккал}$$

Итого расход тепла (формула (Б.75)):

$$Q_{т/а. б.} + Q_{н.} + Q_{энд} + Q_{г} + Q_{пот} = 95470 \text{ ккал} \quad (\text{Б.75})$$