

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

На правах рукописи

Сундуrow Александр Владимирович



ФАЗОВЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С УЧАСТИЕМ ОКСИДА КАЛЬЦИЯ В
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ И ПРОЦЕССАХ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ
ГЛИНОЗЁМА ПО СПОСОБУ «ТЕРМОХИМИЯ-БАЙЕР»

Специальность 05.16.02 – Металлургия черных, цветных и редких металлов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
д.т.н., с.н.с.
Дубовиков О.А.

Санкт-Петербург – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|-----|
| ВВЕДЕНИЕ | 4 |
| ГЛАВА 1 ОБЗОР ПРОИЗВОДСТВА ГЛИНОЗЁМА И ВАРИАНТОВ УТИЛИЗАЦИИ ЕГО ОТХОДОВ | 9 |
| 1.1 Обзор минерально-сырьевой базы алюминий содержащего сырья | 9 |
| 1.2 Анализ глинозём содержащего сырья и способов его переработки | 10 |
| 1.3 Анализ физико-химических характеристик красных шламов..... | 27 |
| 1.4 Анализ областей возможного использования красных шламов..... | 31 |
| 1.5 Анализ технических разработок, связанных с утилизацией красного шлама | 34 |
| 1.6 Выводы по первой главе..... | 42 |
| ГЛАВА 2 ОБЗОР СУЩЕСТВОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ КАЛЬЦИЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ГЛИНОЗЙМА И ОПИСАНИЕ МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ | 43 |
| 2.1 Растворимость оксидов и гидроксидов кальция в системе CaO-H ₂ O | 43 |
| 2.2 Область существования гидрогранатов кальция в системе Na ₂ O-CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -H ₂ O | 45 |
| 2.3 Рассмотрение существования соединений в системе Na ₂ O-Al ₂ O ₃ -CaO-SiO ₂ -H ₂ O | 48 |
| 2.4 Анализ технологии «Calcification-Carbonization» | 51 |
| 2.5 Технология «Термохимия-Байер» применительно к высококремнистым бокситам отечественных месторождений..... | 53 |
| 2.6 Методика проведения экспериментальных исследований | 56 |
| 2.7 Выводы по второй главе..... | 73 |
| ГЛАВА 3 АНАЛИЗ СОСТАВА ИСХОДНОГО СЫРЬЯ И РЕЗУЛЬТАТОВ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕХНИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ В ТЕХНОЛОГИИ «ТЕРМОХИМИЯ-БАЙЕР» С ДОБАВЛЕНИЕМ ОКСИДА КАЛЬЦИЯ | 74 |
| 3.1 Анализ состава исходного сырья..... | 74 |
| 3.2 Влияние обжига на показатели процесса «Термохимия-Байер»..... | 82 |
| 3.3 Влияние параметров обескремнивания огарка и выщелачивания бокситового концентрата в зависимости от условий обжига | 88 |
| 3.4 Роль CaO при автоклавном выщелачивании бокситового концентрата..... | 95 |
| 3.5. Роль CaO при проведении содовой обработки красного шлама | 103 |
| 3.6 Обработка красных шламов по технологии «Calcification-carbonization»..... | 104 |

| | |
|---|------------|
| 3.7 Выводы по третьей главе | 110 |
| ГЛАВА 4 ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ И ВОЗМОЖНЫЕ ПУТИ РАЗВИТИЯ В ТЕРМОХИМИЧЕСКОМ КОНДИЦИОНИРОВАНИИ ВЫСОКОКРЕМНИСТЫХ БОКСИТОВ..... | 111 |
| 4.1 Аппаратурно-технологическое оформление процесса «Термохимия-Байер» | 111 |
| 4.2 Осуществление термической активации боксита в способе «Термохимия-Байер» | 115 |
| 4.3 Анализ применения различных видов топлива для проведения термической активации сырья в металлургических агрегатах | 118 |
| 4.4 Экономическая составляющая передела термической активации низкокачественного бокситового сырья по способу термохимия-Байер..... | 128 |
| 4.5 Выводы по четвертой главе..... | 131 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ | 132 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ | 135 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ А Патент на изобретение | 148 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ Б Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ | 149 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ В Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ | 150 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ Г Справка о возможности внедрения результатов исследования..... | 151 |

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Вектор увеличения спроса на алюминий, одного из наиболее используемых металлов в различных сферах производства, требует увеличения производства сырья для его электролиза – глинозема. Основу сырьевой базы для производства глинозёма составляют - бокситы. В отличие от мировой практики, основывающейся на переработке бокситового сырья, пригодного для переработки по способу Байера, отечественная глиноземная промышленность с первых дней своего существования, должна была ориентироваться на использование отечественных низкокачественных бокситов. По рекомендации Н.С. Курнакова, было принято решение перерабатывать бокситы по способу Мюллера-Яковкина-Лилеева на Волховском алюминиевом заводе, по способу Кузнецова-Жуковского на Днепровском алюминиевом заводе. Позднее был разработан способ спекания нефелиновой шихты, который характеризовался, как и упомянутые выше, высокой энергоемкостью.

Дальнейшее развитие технологий привело к созданию комбинирования способа Байера со способом спекания. Одним из возможных решений переработки низкокачественных бокситов является способ «Термохимия-Байер». Данный способ позволяет перерабатывать высококремнистые бокситы, заменив при этом операцию спекания сырья на менее энергоемкий передел обжига.

Улучшить технико-экономические показатели вышеописанного способа можно как за счет внесения добавок оксида кальция на различных стадиях технологии, так и регулирования температурно-временного режима обжига и вида используемого энергоносителя.

Степень разработанности

Тематикой переработки высококремнистых бокситов занимались как советские и российские, так и зарубежные учёные-исследователи.

Среди соотечественников в развитии данного направления принимали участие: К.И. Байер, Н.С. Курнаков, А.Н. Кузнецов, Е.И. Жуковский, А.А. Яковкин, И.С. Лилеев, В.А. Мазель, Ф.Н. Строков, Л.П. Ни, А.И. Лайнер, Н.И. Еремин, В.М. Сизяков, В.Д. Пономарев, В.С. Сажин, А.И. Беляев, Н.С. Грейвер, Ю.А. Лайнер, Ю.В. Баймаков и многие другие представители научно-исследовательских организаций и проектных институтов, таких как: ВАМИ, ИТЦ РУСАЛ, СФУ, Института твердого тела УрО РАН, ИРНТУ, «Механобр», Института металлургии и материаловедения, РАН им. А.А. Байкова, и т.д. Данная область является профильной для одной из ведущих научных школ Санкт-Петербургского горного университета: «Комплексная переработка сырья цветных, благородных и редких металлов», возглавляемой профессором В.М. Сизяковым.

Исследования в данной области позволили выбрать в качестве одного из приоритетных направлений - развитие способа «Термохимия-Байер». В тоже время сохраняется круг вопросов, решение которых будет способствовать внедрению указанного способа в промышленность.

Цель работы

Научное обоснование и разработка технологических решений улучшения технико-экономических показателей способа «Термохимия-Байер», обеспечивающих повышение качества бокситового концентрата, увеличение извлечения глинозёма из него с одновременным снижением содержания щелочи в красном шламе за счет варьирования добавки оксида кальция на различных технологических переделах и сокращение затрат на проведение обжига.

Задачи исследований:

1. Определение роли оксида кальция при его введении в технологическую схему термической активации бокситов с последующим их химическим обогащением, включающим: удаление кремний содержащих компонентов путём обработки огарка щелочными растворами и дальнейшую переработку качественного бокситового концентрата по способу Байера;
2. Изучение поведения и особенностей дозировки оксида кальция на различных технологических переделах в способе «Термохимия-Байер»;
3. Исследование возможности доизвлечения глинозёма из гидрогранатового красного шлама и снижения в нём содержания щелочи;
4. Опробование технологии «Calcification-Carbonization» на промышленном красном шламе;
5. Разработка алгоритмов и создание программ для электронно-вычислительных машин (далее - ЭВМ) по расчёту параметров горения различных видов топлив.

Научная новизна работы:

1. Определено влияние продолжительности и температуры обжига боксита на скорость перевода Al_2O_3 и SiO_2 из термоактивированного сырья в щелочной раствор;
2. На основании изучения равновесного состава алюминатных кремнещелочных растворов при различных температурах определено отношение жидкой и твёрдой фаз, при которых исключается протекание вторичных реакций образования гидроалюмосиликата натрия;
3. Показана взаимосвязь параметров обжига с результатами вскрытия бокситового концентрата путём его выщелачивания по способу Байера;
4. Внесение оксида кальция на стадии выщелачивания бокситового концентрата позволило получить гидрогранатовый красный шлам с пониженным содержанием щелочи;

5. Обработка гидрогранатового красного шлама содовыми растворами позволяет доизвлечь глинозём;

6. Разработаны алгоритмы вычисления теоретической температуры горения топлив, учитывающие совместную диссоциацию продуктов сгорания, созданы программы для ЭВМ, позволяющие анализировать применение того и или иного вида топлива в процессе термической активации сырья.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Применение высоких соотношений Ж:Т в процессе обескремнивания огарка щелочными растворами позволяет путём исключения протекания вторичных реакций подтвердить механизм активации высококремнистых бокситов;

2. По полученным данным возможно определить временной интервал, позволяющий максимально извлечь диоксид кремния в щелочной раствор из термоактивированного сырья при различной температуре;

3. Доказано, что увеличение дозировки оксида кальция в технологическом процессе «Термохимия-Байер» приводит к увеличению извлечения глинозёма и позволяет снизить потери щёлочи со шламом;

4. Разработанные программные продукты позволяют проводить анализ применения того или иного вида топлива в том или ином пирометаллургическом процессе;

5. Научные результаты исследований могут быть использованы в учебной работе при подготовке аспирантов по специальности 05.16.02 «Металлургия черных, цветных и редких металлов» и обучающихся студентов по направлению «Металлургия».

6. Разработанные программные продукты по расчёту теоретической температуры горения топлив могут применяться при моделировании работы трубчатых вращающихся печей с целью улучшения технико-экономических показателей за счёт применения различных видов топлив, что подтверждено справкой о намерении внедрения результатов кандидатской диссертации;

7. Получена справка от 30.05.2022 о намерении внедрения результатов диссертационного исследования (разработанных программ для ЭВМ: (№2021666761 «Расчёт теоретической температуры горения твёрдого и жидкого топлива» и № 2021667347 «Расчёт теоретической температуры горения газообразного топлива») в производственную деятельность ООО «Институт Гипроникель» в области моделирования и оптимизации работы трубчатых вращающихся печей, используемых для восстановительного обжига закиси никеля.

Методология и методы исследований

Работа выполнена с использованием теоретических и экспериментальных методов исследований. Для теоретических методов использовались: математическое моделирование,

термодинамический анализ и разработка алгоритма расчёта процесса горения, написание на языке программирования программы для ЭВМ (MATLAB). В качестве экспериментальных методов исследования применялось физическое моделирование: термической активации сырья, кинетики обескремнивания огарка, вскрытия бокситового концентрата и красного шлама с целью извлечения глинозёма и снижения потерь ценных компонентов в отвал. В работе применялись современные методы физико-химических и химических анализов, в частности, рентгенофазовый анализ (далее - РФА), рентгеноспектральный анализ, спектрофотометрический анализ, проведённый на оборудовании фирмы Shimadzu, химический анализ низкоконцентрированных кремнещелочных алюминатных растворов. Статистическая обработка полученных результатов проводилась при использовании стандартных программных пакетов MS Office.

Основные защищаемые научные положения:

1. Применение соединений кальция в процессе термохимического обогащения высокремнистых бокситов позволяет повысить извлечение глинозёма и снизить потери щелочи за счёт образования гидрогранатов кальция при выщелачивании бокситового концентрата и обработке гидрогранатового красного шлама содовыми растворами;

2. Анализ топлив на базе разработанных программных продуктов позволяет подобрать энергоноситель для проведения кальцинации известняка и термической активации алюминий содержащего сырья в трубчатой вращающейся печи с необходимым температурным режимом.

Степень достоверности результатов исследования обеспечена проведением статистической обработки экспериментальных данных с получением графических зависимостей в соответствии с фундаментальными закономерностями теории и практики металлургических процессов глинозёмного производства. Достоверность результатов подтверждается использованием современного технологического и аналитического оборудования при проведении научно-исследовательской работы и применении стандартных программных продуктов MS Office и MATLAB для анализа полученных экспериментальных данных.

Апробация диссертационной работы проведена на научно- практических мероприятиях с докладами:

- 59 Konferencija Studenckich Kol Naukowych Pionu Gorniczego AGH (г. Краков, Польша, 6 декабря 2018 г.);

- 70th Berg-und Huttenmannischer Tag 2019 (г. Фрайберг, Германия, 6-7 июня 2019 г.);

- Международная конференция «Инновационные решения – поддержка уровня и ускорение эффективности деятельности в нефтегазовой отрасли» (г. Санкт-Петербург, 1 октября 2019);

- Международный симпозиум “Нанозифика и наноматериалы” СанктПетербург, Россия, 24-25 ноября 2021.

Личный вклад состоит в постановке цели и задач исследований, анализе существующих способов производства глинозёма из низкокачественного алюминий содержащего сырья, разработке методики проведения экспериментальных работ, схемы введения кальций содержащих добавок в процессе переработки бокситов низкого качества по технологии «Термохимия-Байер», расчете передела обжига бокситов, обобщении результатов экспериментальных исследований, подготовке статей и материалов для участия в конференциях и научно-технических мероприятиях.

Публикации

Результаты диссертации в достаточной степени освещены в 5 печатных работах, в том числе в 2 статьях - в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (далее – Перечень ВАК). В 3 статьях - в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus. Получен 1 патент и 2 свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ.

Структура работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы, включающего 148 наименований и 4 приложений. Работа изложена на 152 страницах машинописного текста, содержит 25 таблиц и 92 рисунка.

Благодарности

Автор выражает благодарность Виктору Михайловичу Сизякову, возглавляющему одну из ведущих научных школ Горного университета, коллективу кафедры металлургии во главе с заведующим кафедрой Вячеславом Николаевичем Бричкиным и научному руководителю Олегу Александровичу Дубовикову за неоценимую помощь и консультации при выполнении диссертации.

ГЛАВА 1 ОБЗОР ПРОИЗВОДСТВА ГЛИНОЗЁМА И ВАРИАНТОВ УТИЛИЗАЦИИ ЕГО ОТХОДОВ

1.1 Обзор минерально-сырьевой базы алюминий содержащего сырья

Зарубежная глинозёмная промышленность перерабатывает в основном гиббситовые бокситы, которые имеют довольно высокий кремниевый модуль, что обуславливает незначительный удельный вес сырьевой составляющей при подсчете себестоимости товарной продукции. Переработка такого типа сырья осуществляется, в основном, по методу Карла Байера, так как он является наименее энергозатратным из всех существующих способов производства глинозёма.

В Российской Федерации подобные сырьевые ресурсы отсутствуют, поэтому отечественная глинозёмная промышленность перерабатывает высококремнистое бокситовое сырье. Из разведанных бокситоносных месторождений и рудопроявлений на территории Российской Федерации (рисунок 1.1) для производства глинозёма используют бокситы Североуральского бокситового месторождения (далее - СУБР), бокситы Среднего Тимана и месторождений Северной Онеги, остальные месторождения не соответствуют предъявляемым требованиям по качеству или расположены в труднодоступных районах [25,51].



Рисунок 1.1 – Запасы бокситового сырья по субъектам России [25,51]

По данным Министерства природных ресурсов Российской Федерации на государственном балансе состоят 57 месторождений, 18 из них с забалансовыми запасами, 13 с качественными рудными материалами [20,25,51]. На сегодняшний день существует дефицит

глинозёма для отечественной алюминиевой промышленности. Имеющиеся производственные мощности внутри страны не обеспечивают потребность электролизных производств глинозёмом в полном объеме. Нехватку сырья для электролиза нивелируют за счёт импорта из других стран и поставок глинозёма с зарубежных заводов РУСАЛ. Вышесказанное привело к сокращению или полной остановке электролизного производства на ряде алюминиевых заводов, находящихся на территории России, дополнительно поспособствовало этому повышение тарифов на электроэнергию, экономическая нецелесообразность. В результате на территории Российской Федерации действующими глинозёмными заводами остались: Уральские алюминиевые заводы (Богословский (далее - БАЗ) и Уральский (далее - УАЗ)), бывший Пикалёвский алюминиевый завод (далее - ПАЗ) и Ачинский глинозёмный комбинат (далее - АГК). Данная обстановка приводит к необходимости проведения широкомасштабных научно-исследовательских работ для удовлетворения потребности алюминиевой промышленности глинозёмом, направленных на укрепление и расширение сырьевой базы, усовершенствование технологических процессов, и внедрению в промышленность современных технологий переработки высококремнистого алюминий содержащего сырья или использованию альтернативных сырьевых источников – каолинов, кианитов, серицитов, красных шламов, высокоглиноземистых зол, отходов обогащения углей [65-67].

1.2 Анализ глинозём содержащего сырья и способов его переработки

Расширение сырьевой базы за счёт переработки низкокачественных бокситов связано с разработкой новых технологий и технологических схем для его обогащения и переработки. Одной из проблем получения глинозёма из бокситов является непостоянство состава и характеристик материала в пределах одного месторождения. Это приводит к необходимости усреднения состава сырья. Для осуществления развития технологий переработки высокремнистых бокситов необходимо: изучить физико-химические и минералогические особенности минерального сырья, протекающие превращения во время гидрометаллургической и пирометаллургической переработки с повышением комплексности использования минерального сырья – бокситов; исследовать возможные способы интенсификации процесса получения глинозёма и повышения комплексности переработки исходного сырья [18,47].

Бокситы представляют собой сложное комплексное сырьё, в состав которого в основном входят алюмосиликаты, гидроксиды железа и алюминия, минералы титана, кальция и примеси (соединения фосфора, ванадия и хрома) [78].

Алюминий содержащие минералы

Гиббсит или гидрагиллит ($\gamma\text{-Al(OH)}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) является продуктом гипергенных

изменений полевых шпатов, нефелинов.

Бемит ($\gamma\text{-AlOOH}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$) является порообразующим материалом для многих месторождений бокситов, в частности Североонежского и Тиманского. При нагревании переходит в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Диаспор ($\alpha\text{-AlOOH}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$) - минерал ромбической сингонии. Растворяется в щелочных растворах хуже, чем бемит. При нагревании переходит в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Кремний содержащие минералы

Кремний в составе бокситов находится в виде кварца, халцедона, кварцита, опала и различных силикатов. Важным моментом при рассмотрении кремний содержащих минералов является их растворимость в щелочных растворах. Из описанных минералов кремния самый плохо растворимый минерал - кварц, остальные его формы легко растворимы. В кислотах, за исключением фтористоводородной, кремний содержащие минералы не растворяются. Основными носителями кремния в бокситах являются алюмосиликаты, такие как: каолинит, хлорит и гидрослюды. Каолинит ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в руде представлен тонкодисперсными и скрытокристаллическими скоплениями. Хлоритами являются алюмосиликаты железа и магния. Наиболее распространенный минерал из хлоритов – шамозит ($4\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

Минералы, содержащие железо, титан, кальцит и карбонаты

Важнейшими носителями железа в боксите, кроме хлоритов, являются гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), гетит ($\alpha\text{-FeOOH}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$), сидерит (FeCO_3) и пирит (FeS_2). Гематит – устойчивый безводный оксид железа, характерный для бокситов осадочного происхождения, растворяется в концентрированной соляной кислоте при нагревании. Гетит же медленно растворяется в концентрированной HCl , в щелочных растворах при $T=165\text{ }^\circ\text{C}$ он превращается в гематит. Сидерит характерен для отдельных месторождений бокситов как порообразующий минерал. Интенсивно растворяется в горячей хлороводородной кислоте. Пирит представлен кубическими, додекаэдрическими и октаэдрическими кристаллами. Полностью растворяется в концентрированном гидроксиде калия при пропускании хлора.

Титансодержащие минералы

Основными титансодержащими минералами в бокситах являются анатаз (TiO_2), рутил (TiO_2) и ильменит (FeTiO_3 , $\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$). Наблюдаемый в виде одиночных кристаллов рутил в кислотах не растворяется, а в щелочных растворах труднорастворим и только при повышенных температурах. Анатаз, как и рутил, представлен дисперсной, полнокристаллической и скрытокристаллической формами, находящимися в виде агрегатов. Ильменит характеризуется окатанными кристаллами. Кристаллическая структура минерала аналогична структуре корунда. В концентрированной соляной кислоте растворяется с трудом.

Кальцийсодержащие минералы

Кальций в бокситах представлен в основном в виде кальцита (CaCO_3), который является компонентом цементирующей массы и образует вкрапленности или сплошные участки. Кальцит вместе с сидеритом служит главным источником карбонатов в бокситовой руде. Растворим в разбавленной соляной кислоте.

Примеси в бокситах

Фосфор содержится в бокситовой руде в пределах 0,4-0,6%. В основном он присутствует в составе апатита ($\text{Ca}_5\text{PO}_4\text{F}$). Этот минерал представлен мелкими зёрнами. Ванадий в бокситах частично связан с железом в виде первичного железо-ванадиевого сульфида или вторичного ванадата железа. Хром в бокситах содержится в широком диапазоне, что находится в зависимости от изменения состава бокситообразующих пород.

Кроме ванадия и хрома, в бокситах установлено присутствие более 40 химических элементов, содержание большей части которых менее 0,1%. Микропримеси практического влияния на процесс производства глинозёма не оказывают, поэтому не рассматриваются. Основные минералы бокситов и возможность их изменений во время переработки приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 - Основные минералы бокситов и превращения в процессе их переработки на глинозём

| Название минерала | Структурная формула | Превращения |
|-------------------|--|--|
| Гиббсит | $\text{Al}(\text{OH})_3$ | При выщелачивании переходит в раствор |
| Бёмит | $\gamma\text{-AlOOH}$ | |
| Диаспор | $\alpha\text{-AlOOH}$ | |
| Мусковит | $\text{K}_2\text{Al}_4[\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{20}](\text{OH},\text{F})_4$ | В способе Байера переходит в раствор в виде гидроалюмосиликата натрия (далее – ГАСН) или гидрограната; При спекании образует двухкальциевый силикат |
| Шамозит | $\text{Fe}_4\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ | В способе Байера превращается в гематит, магнетит или гидрогранат; При спекании преобразуется в гидроксид железа или двухкальциевый силикат |
| Каолинит | $\text{Al}[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ | В способе Байера переходит в раствор или образует гидрогранат; При спекании образует двухкальциевый силикат или переходит в раствор |
| Монтмориллонит | $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ | |
| Кварц | SiO_2 | В способе Байера по минералу образуется слой ГАСН |
| Опал | $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ | В способе Байера переходит в раствор в виде ГАСН; При спекании образует двухкальциевый силикат или переходит в раствор |

Продолжение таблицы 1.1

| Название минерала | Структурная формула | Превращения |
|-------------------|--------------------------------------|--|
| Рутил | TiO ₂ | В способе Байера переходит в титановые гидрогранаты и перовскит; При спекании превращается в перовскит |
| Анализ | | |
| Пирит | FeS ₂ | В способе Байера превращается в магнетит; При спекании переходит в гидроксид железа и/или магнетит |
| Марказит | | |
| Сидерит | FeCO ₃ | |
| Гипс | CaSO ₄ ·2H ₂ O | В способе Байера переходит в гидрогранат; При спекании образует двухкальциевый силикат |
| Кальцит | CaCO ₃ | |
| Родохрозит | MnCO ₃ | |
| Доломит | CaMg(CO ₃) ₂ | |
| Гематит | Fe ₂ O ₃ | В способе Байера находится в виде гематита; При спекании может переходить в магнетит, гидроксид железа или оставаться в виде гематита |
| Гётит | FeOOH | |

Рассматривая разрабатываемые месторождения бокситового сырья на территории Российской Федерации, можно выделить несколько основных районов: Урал (СУБР), Средний Тиман (Среднетиманское месторождение), Северная Онега (Североонежское месторождение), состав которых приведен в таблице 1.2.

Таблица 1.2 - Состав бокситов отечественных месторождений

| Месторождение | Содержание, % | | | | | Кремниевый модуль |
|-----------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|--------|-------------------|
| | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | П.П.П. | |
| Североуральское | 52-54 | 4-5 | 23-28 | 2,5-3 | 11-12 | 11-15 |
| Среднетиманское | 45-50 | 5-12 | 25-30 | 2-5 | 12-16 | 3-7 |
| Североонежское | 51-56 | 16-20 | 6-9 | 2-2,8 | 16-17 | 2,5-3 |

На территории России качественными (высокомодульными) рудами являются только североуральские диаспор-бемитовые бокситы. Технология выщелачивания бокситов с низким содержанием давно широко освоена в промышленности. Необходимость применения повышенных температур для растворения диаспора и бемита обусловила использование автоклавов в качестве выщелачивателей. По мере выработки качественного сырья в переработку всё больше вовлекается низкокачественные (высокремнистые или низкокачественные) бокситы. К ним относятся североонежские бемит-гиббсит-каолиновые и среднетиманские гематит-шамозит-бемитовые бокситы.

Альтернативное бокситовое сырьё - алюмосиликаты

Промышленные запасы качественных бокситов в России, как и в других странах, ограничены. Поэтому внимание привлекает следующий вид алюминий содержащего сырья – алюмосиликаты. Наиболее распространенными на земле алюмосиликатами являются щелочные породы (нефелины), а также бесщелочные (глины, каолины, кианиты). Сырьем будущего

являются запасы промышленных отходов (шламов) богатых алюмосиликатами, например, хвосты химического обогащения апатит-нефелиновых руд, зола, получаемая при сжигании каменных углей, шламы глинозёмного производства и др.

Щелочные алюмосиликаты

Значительные запасы нефелинов являются ценным минеральным сырьем для производства Al_2O_3 , в состав которого входят щелочные горные породы. Крупнейшие запасы нефелинового сырья (хвосты обогащения руд) сосредоточены на Кольском полуострове. Формулу нефелина можно представить как: $(Na,K)[AlSiO_4]$ или $(Na,K)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Нефелин легко реагирует с минеральными и некоторыми органическими кислотами даже при комнатной температуре. Продукт взаимодействия нефелина с крепкими кислотами, при высокой температуре, представляет собой плотный гель кремнекислоты. При обработке щелочными растворами в автоклавных условиях ($T=150-170$ °C и выше) нефелин подвергается полному разложению с синтезом ГАСН. Хвосты обогащения апатит-нефелиновых руд также возможно подвергать обогащению с получением концентрата, следующего состава (масс. %): 28-30 - Al_2O_3 , 19-20 - (Na_2O+K_2O) , 43-44 - SiO_2 , 2-4 - Fe_2O_3 , 2-3 - CaO . Сумма ценных компонентов нефелиновых концентратов ($Al_2O_3+Na_2O+K_2O$) составляет около 50%, что приблизительно равно содержанию Al_2O_3 в качественных бокситах.

Бесщелочные алюмосиликаты

К данному разделу относят: глины, каолины, кианиты и минеральную часть углей. Кианиты расположены на Кольском полуострове. При их обогащении получают концентрат с высоким содержанием глинозёма (до 60%). Существует множество месторождений каолина и глин, состоящих из каолинита. Химический состав данных месторождений очень разнообразен и напрямую зависит от их минералогического состава, а также содержания примесей.

Важным сырьевым источником для производства глинозёма могут стать минеральные отходы от добычи и сжигания каменных углей – золы, пород внутренней вскрыши, шлаки. Зола, как тонкодисперсный материал, не требует дробления на стадии подготовки, кроме того, она является отвальным продуктом, что исключает затраты на разведку и добычу сырья. Содержание оксида алюминия в золах – 20-40%, диоксида кремния – 40-65%, остальное - оксиды железа, кальция, магния и других металлов. В зависимости от степени прокаленности минералы алюминия представлены в золах каолинитом, монтмориллонитом и продуктами их термического разложения, а значительная часть диоксида кремния находится в свободном виде в основном в составе стеклофазы, кварца или кристобалита.

Отходы алюминиевой промышленности – красные шламы

В реализованных на сегодняшний день промышленных способах получения глинозёма из бокситов, руду подвергают обработке щелочными растворами (выщелачиванию) для

перевода оксида алюминия в раствор в виде алюмината натрия, либо гидрохимическую переработку сочетают со спеканием при высокой температуре (параллельный и комбинированный варианты Байер-спекание). В результате образуются так называемые красные шламы – отходы глинозёмной промышленности. В виду многотоннажного производства шламов остро стоит задача их утилизации – проблема большого народнохозяйственного значения.

Существует, по крайней мере, две основные группы красных шламов, имеющие различные химический, фазовый составы, физико-химические величины. В общем виде классификацию шламов глинозёмного производства можно представить в виде схемы (рисунок 1.2).

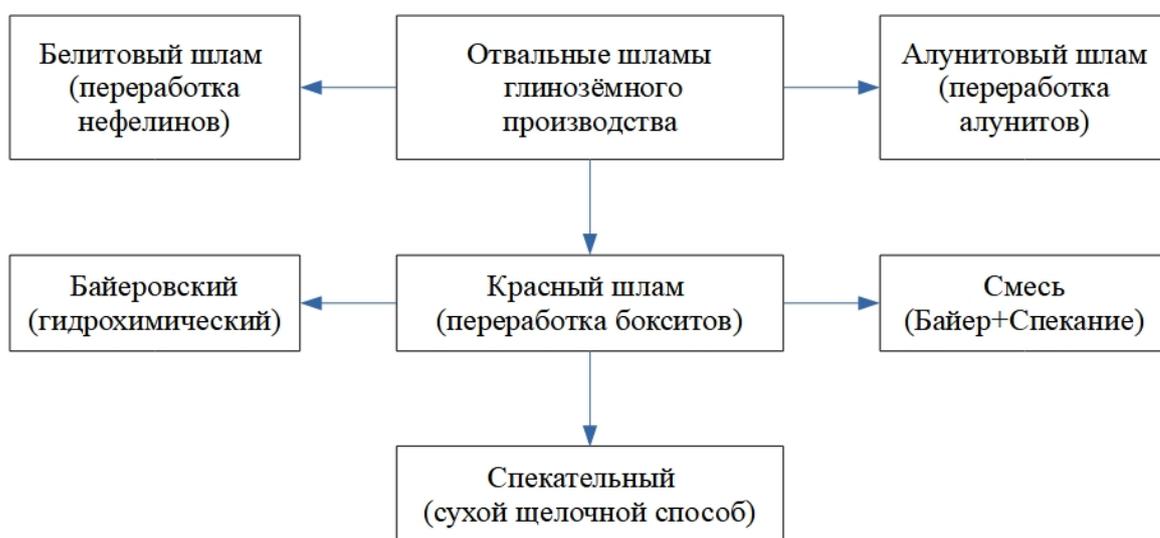


Рисунок 1.2 – Классификация отвальных шламов при производстве глинозёма

Каждая из групп может быть полезна для ряда отраслей промышленности (металлургия, строительство) в качестве дополнительного источника сырьевых ресурсов и приносить ощутимый доход. Вовлечение в переработку красных шламов позволяет увеличить экономическую эффективность основного производства и снизить себестоимость готовой продукции, в частности, глинозёма. Помимо экономической составляющей решается и экологическая – сокращение источников загрязнения окружающей среды – шламохранилищ.

Анализ технологий производства глинозёма

Извлечь глинозём из руды возможно с помощью щелочей, кислот или термически. Способ переработки боксита зависит от качества исходного сырья. В мировой практике было разработано три способа переработки: гидрохимический (Байер), пирометаллургический (сухой щелочной способ – спекание с содой и известняком) и электроплавка боксита в печах по способу Кузнецова-Жуковского. В настоящее время используются только первые два способа и

их комбинации, третий способ, в виду энергоёмкости, не применяется. Сущность способа Байера состоит в том, что исходное сырьё после дробления и размола подвергают обработке растворами, содержащими каустическую соду, при различных температурах, давлении и концентрациях. Условия выщелачивания зависят от состава бокситов. В ряде случаев к бокситу добавляют известь. Основная цель выщелачивания бокситов заключается в максимальном извлечении оксида алюминия из сырья. Извлечение глинозёма из бокситов не превышает 95%, поэтому часть оксида алюминия поступает с красным шламом в отвал. Для этого способа пригодны преимущественно высококачественные бокситы, требуется значительный расход каустической щелочи и пара [31]. Независимо от минералогического состава при выщелачивании бокситов образуется красный шлам, который выбрасывают в отвалы. Вместе с ним теряются ценные составляющие боксита. Это существенный недостаток способа Байера. Для гидрохимической переработки подходят только бокситы с $\mu_{Si} > 8$. Способ спекания позволяет перерабатывать низкокачественные бокситы с $\mu_{Si} < 8$ или руды, содержащие более 40% кремнезёма (каолины, глины, золы и др.). Увеличение содержания кремния в минеральном сырьё приводит к снижению производительности оборудования по оксиду алюминия, ухудшая технико-экономические параметры и повышая стоимость конечного продукта. По этому способу боксит нагревают совместно с содой, с содой и известняком или только с известняком во вращающихся печах до температуры 1300 °С, с получением алюминатов натрия, кальция и двухкальциевого силиката. Способ позволяет перерабатывать менее качественные бокситы с большим содержанием диоксида кремния. Для этого способа характерны большие материальные затраты и высокий расход топлива [35-39].

На практике применяют комбинированные способы Байер-спекание: последовательный и параллельный варианты. Комбинированные способы осуществляют на одном и том же предприятии. При этом могут перерабатывать бокситы одинакового или разного состава. Общим недостатком перечисленных способов переработки бокситов является образование красных шламов и потеря с ними ценных составляющих сырья [65-67].

Качество исходного минерального сырья (боксита) определяется содержанием в нём оксида алюминия и диоксида кремния – кремневым модулем (формула 1.1):

$$\mu_{Si} = \frac{Al_2O_3}{SiO_2} \quad (1.1)$$

Данный параметр позволяет оценить возможное извлечение глинозёма из боксита с помощью формулы 1.2:

$$\eta = \frac{Al_2O_3_{\text{Боксита}} - Al_2O_3_{\text{Кр.шлама}}}{Al_2O_3_{\text{Боксита}}} = \frac{\mu_{Si} - 1}{\mu_{Si}} \quad (1.2)$$

Не зависимо от величины кремневого модуля, некоторое количество кремнезема остается в растворе, загрязняя его. С увеличением содержания диоксида кремния (снижением величины модуля) возрастают потери Al_2O_3 и SiO_2 в красный шлам. При применении способа Байера, без учета вариантов его совмещения со способом сухой щелочной переработки, возможно перерабатывать бокситы с небольшим содержанием кремнезёма либо проводить обогащение минерального сырья для достижения экономически выгодных условий.

Но не менее важным фактором качества глинозём содержащего минерального сырья является полиморфная разновидность алюмосодержащих материалов, в виду их реакционной способности со щелочными растворами (вскрываемостью), которая изменяется в ряду: Гиббсит ($\gamma-Al(OH)_3$) → Бемит ($\gamma-AlOOH$) → Диаспор ($\alpha-AlOOH$) → Корунд ($\alpha-Al_2O_3$) [19].

Способ Карла Иосифовича Байера

Технологическая схема производства бокситов по гидрохимическому способу Байера [74] приведена на рисунке 1.3.

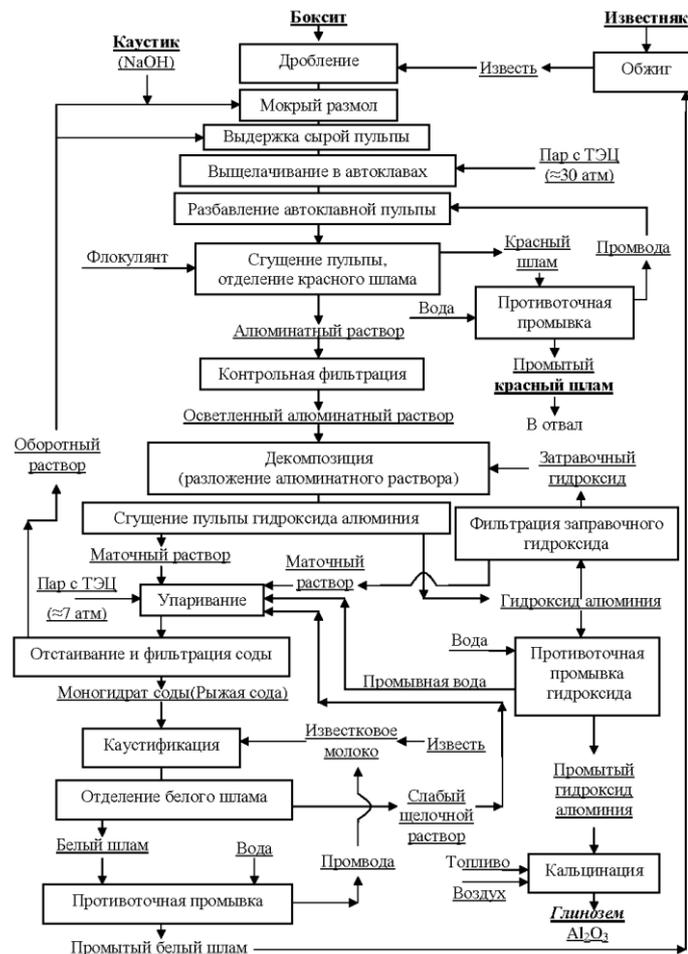
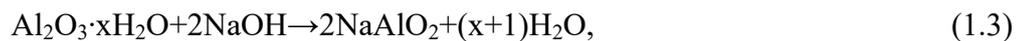


Рисунок 1.3 - Технологическая схема производства бокситов по способу Байера [74]

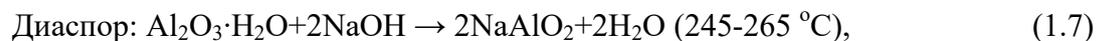
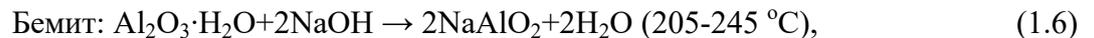
При таком способе производства глинозёма исходный боксит подвергают дроблению, в некоторых случаях обогащению, мокрому измельчению в мельницах при подаче щелочного оборотного раствора, с каустической щелочью и $Ca(OH)_2$. Измельченную руду смешивают с

щелочным раствором, подогревают и подвергают выщелачиванию, целью которого является перевод целевого компонента – Al_2O_3 в раствор. Одновременно с переводом целевого компонента в раствор переходят кремнеземсодержащие минералы, которые образуют ГАСН – причина потерь глинозёма и каустической щелочи в отвал. Для уменьшения потерь каустической щелочи применяют $\text{Ca}(\text{OH})_2$, который способствует образованию алюмокальциевых гидросиликатов – гидрогранатов. Что касается титансодержащих и железосодержащих минералов, то они ведут себя по-разному, но всегда остаются в твердой фазе. После выщелачивания получают пульпу, состоящую из красного шлама и щелочно-алюминатного раствора. Для достижения более лёгкого разделения этих двух фаз пульпу разбавляют водой, получаемой после промывки шлама, и вводят коагулянты и флокулянты для увеличения скорости процесса сгущения в каскаде сгустителей-промывателей. После прохождения процесса сгущения получают щелочной-алюминатный раствор, который подвергают декомпозиции, с последующей стадией кальцинации и получения товарного глинозёма, а красный шлам перекачивают на шламохранилище.

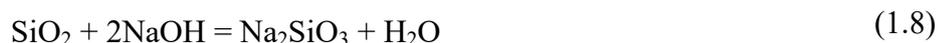
Суть всего процесса основана на реакциях 1.3 и 1.4:



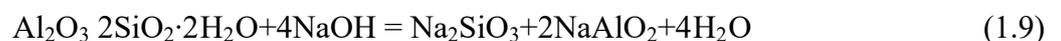
При протекании реакции в прямом направлении, т.е. выщелачивании, происходит растворение Al_2O_3 с образованием алюмината натрия. При смещении равновесия в обратную сторону происходит декомпозиция алюмината натрия и в раствор выпадает гидроксид алюминия. Формы глинозёма, в зависимости от минералов боксита, имеют различную вскрываемость, которую можно выразить реакциями 1.5-1.7:



Кинетика растворения кремнезёма зависит от крупности частиц, модификации минерала, концентрации и температуры раствора. Кремнеземсодержащие минералы реагируют со щелочью по-разному, в зависимости от минералогической формы. Весь несвязанный диоксид кремния реагирует согласно реакции 1.8:

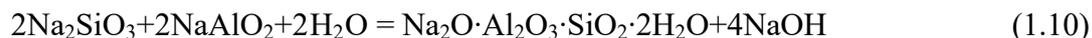


Помимо выщелачивания глинозёма щелочь растворяет ещё и кремний, находящийся в виде силиката натрия. Растворение происходит согласно реакции 1.9:



Реакция кремния (каолинита) с щелочным раствором в дальнейшем приводит к потерям глинозёма и щелочи из-за протекания процесса обескремнивания продуктивного раствора

(реакция 1.10). Другие кремний содержащие минералы боксита уходят в отвал вместе со шламом [64-67].

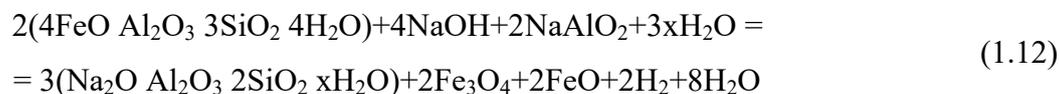


Затем силикат натрия вступает во взаимодействие с алюминатом натрия (реакция 1.11):



Приведенная выше реакция является основной реакцией обескремнивания – очистки алюминатных растворов, но приводит к потерям щелочи и извлеченного глинозёма с красным шламом.

Механизм взаимодействия шамозита со щелочным раствором до конца не изучен. В литературе [61] описано образование ГАСН, при этом соединения железа инертны и происходит выделение водорода по реакции 1.12 [61]:



Ранее считалось, что во всем температурном интервале соединения Fe^{3+} относительно инертны и почти полностью переходят в шлам, при этом приводя к увеличению времени сгущения. Однако, исследования, проведенные за большой период времени, доказали, что в условиях глиноземного производства во всех системах, содержащих соединения железа, концентрация щелочи является ключевым параметром, оказывающим воздействие на состав и свойства образующихся продуктов. В гидрохимическом процессе Байера с добавлением соединений кальция в области концентрации $\text{Na}_2\text{O} = 100 \text{ г/дм}^3$ происходит образование ГАСН и гидрогранатов. Снижение концентрации Na_2O приводит к увеличению количества гидрогранатов и наоборот. В низкомолекулярных растворах, в температурном интервале 90-280 °С, с дозированием кальций содержащих соединений оксиды железа представлены гематитом, магнетитом и гидрогематитом. Данная информация согласуется с данными исследований инертности соединений железа в процессах производства глинозёма.

В бокситах Fe^{2+} представлено сидеритом (FeCO_3). Помимо железа присутствуют карбонаты кальция в виде кальцита (CaCO_3) или доломита ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$). Данные соединения легко вступают в реакцию со щелочными растворами (реакции 1.13 и 1.14) [52,61]:



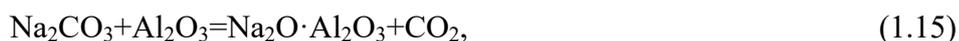
Помимо потерь щелочи с кремнезёмсодержащими материалами происходит ее связывание с двуокисью титана (TiO_2) при высокой температуре и концентрированных щелочных растворах с образованием титаната натрия ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Примеси, присутствующие в боксите также участвуют в процессе выщелачивания. Оксид фосфора растворяется в щелочном растворе, образуя фосфорнонатриевую соль – Na_2HPO_4 . Оксид ванадия

частично выщелачивается, накапливаясь в обратном щелочном растворе, другая его часть уходит в отвал со шламом. Гидроксид хрома также может переходить в раствор с образованием хромата натрия ($\text{NaCr}(\text{OH})_4$). Гидроокись галлия ($\text{Ga}(\text{OH})_3$) ведёт себя подобно соединениям алюминия, реагируя со щелочью, с образованием галлата натрия ($\text{NaGa}(\text{OH})_4$). Сера в форме пирита (FeS) переходит в раствор в виде сульфида натрия, вызывая потери щёлочи. Органические примеси также могут переходить в раствор, но ввиду их очень низкого содержания, они оказывают минимальное воздействие на процесс выщелачивания. Для исключения этого воздействия можно применять обжиг сырья или выведение с кристаллизующейся содой из маточного щелочного раствора после его выпаривания. Примеси карбонатов: кальцит (CaCO_3), доломит ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) и сидерит (FeCO_3), при выщелачивании приводят к частичной декаустификации с образованием соды, которая снижает химическую активность обратных щелочных растворов. В результате технологических операций способа Байера в красный шлам уносятся в основном оксид железа и гидроалюмосиликат натрия.

Сухой щелочной способ (спекания)

Сухой щелочной способ – спекание - заключается в приготовлении шихты, состоящей из измельченного боксита, соды, известняка и обратных продуктов.

В случае спекания высококачественных бокситов, шихта состоит из двух компонентов: боксита и соды, без внесения известняка. Подготовленную шихту спекают при 1150-1250 °С до получения материала (спёка) с заданными свойствами (физическим и фазовым составами). Основополагающие уравнения реакции осуществления способа спекания (формула 1.15-1.17):



Целью операции спекания является получение из кремнезёма двухкальциевого силиката ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), глинозём и железо переводят в твёрдый раствор, состоящий из алюмината и феррита натрия ($\text{Na}(\text{Al},\text{Fe})\text{O}_2$), а титансодержащие минералы преобразуются в перовскит (CaTiO_3). Далее полученный спёк подвергают выщелачиванию слабым обратным щелочным раствором, затем подвергают сгущению и промывке для отделения красного шлама от щелочно-алюминатного раствора, из которого в дальнейшем извлекают глинозём аналогично способу Байера [65]. Схема осуществления способа спекания приведена на рисунке 1.4.

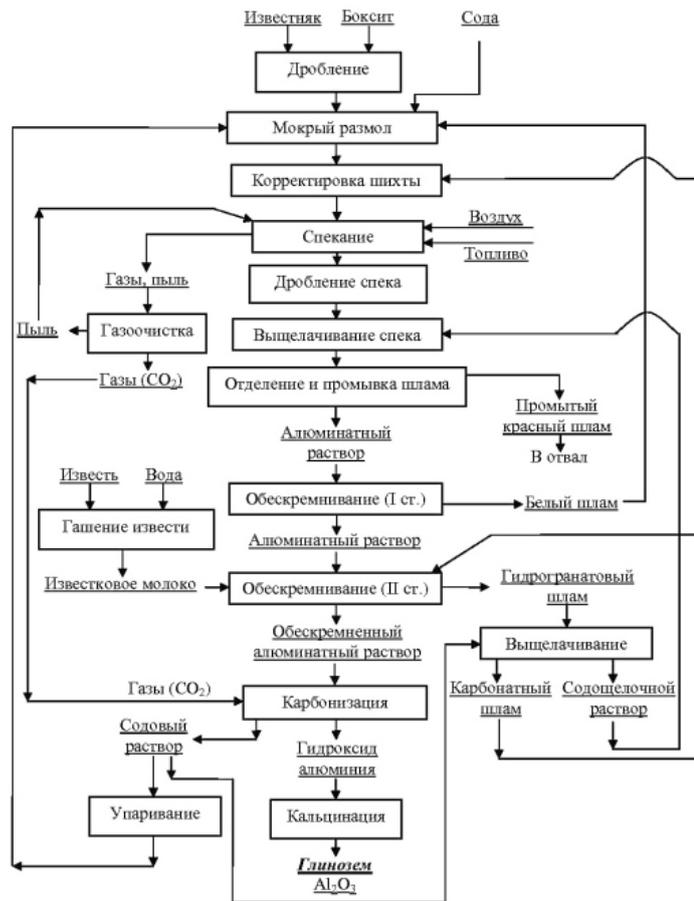


Рисунок 1.4 – Технологическая схема получения глинозема способом спекания [65]

Наличие в отечественных бокситах повышенного содержания вредных примесей (органических веществ, карбонатов кальция и железа, серы, хлора и т.д.) привело к созданию комбинированных способ Байер-спекание – параллельный и последовательный варианты.

Такое сочетание позволяет перерабатывать низкокачественные бокситы с высоким извлечением из них глинозёма, при этом сокращается расход каустической щелочи за счет каустификации, возвращается оксид натрия в байеровскую ветвь, выводится органика и соединения хлора из технологических растворов. Что касается красного шлама, то получаемый шлам смешивается и направляется на шламовое поле [67]. Технологическая схема проведения параллельного процесса приведена на рисунке 1.5.



Рисунок 1.5 – Упрощенная технологическая схема осуществления параллельного варианта Байер-спекание [67]

По данной схеме, основной ветвью является процесс Байера, где перерабатывают качественные бокситы, и дополнительной – ветвь спекания, в которой перерабатывают такое количество бокситов, которое необходимо для превращения в алюминат натрия соды, необходимой для компенсации щелочи в основной ветви. Для достижения этой цели необходимое количество соды и извести спекают с бокситом, затем выщелачиванием из спёка извлекают алюминат натрия в раствор, который идет на декомпозицию совместно с основным алюминатным раствором из байеровской ветви. Данная схема применяется для бокситов с низким содержанием кремния [68].

Схема последовательного варианта переработки боксита представлена на рисунке 1.6.

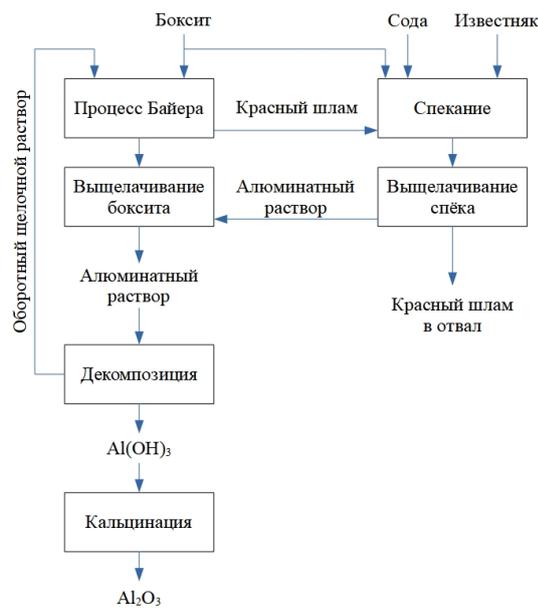


Рисунок 1.6 – Упрощенная технологическая схема осуществления последовательного варианта Байер-спекание [68]

Последовательный способ применяют для переработки высококремнистых и маложелезистых бокситов, что напрямую связано с большими потерями глинозёма и щелочи в красный шлам, в результате образования ГАСН. Для дополнительного извлечения из красного шлама глинозёма, его подвергают спеканию с содой и известью, с дальнейшим выщелачиванием полученного спека и разделением фаз. Жидкая фаза смешивается с раствором из байеровской ветви и идёт на декомпозицию с последующим получением глинозёма, а спекательный красный шлам идет в отвал. Важным условием является низкое содержание железа в исходном сырье. Если содержание оксидов железа значительно, то резко возрастает поток на спекание. Переработка красных шламов в спекательной ветви повышает общий выход глинозёма из минерального сырья, снижает потери ценных компонентов в отвал и позволяет избежать проведения операции каустификации моногидрата соды, выпадающего при выпаривании оборотных щелочных растворов, т.к. сода идёт на спекание.

Способ Пономарева-Сажина

В прошлом веке, выдающимися учёными В.Д. Пономаревым и В.С. Сажиним [26,52,69] была предложена разновидность последовательного комбинированного способа Байера (рисунок 1.7).

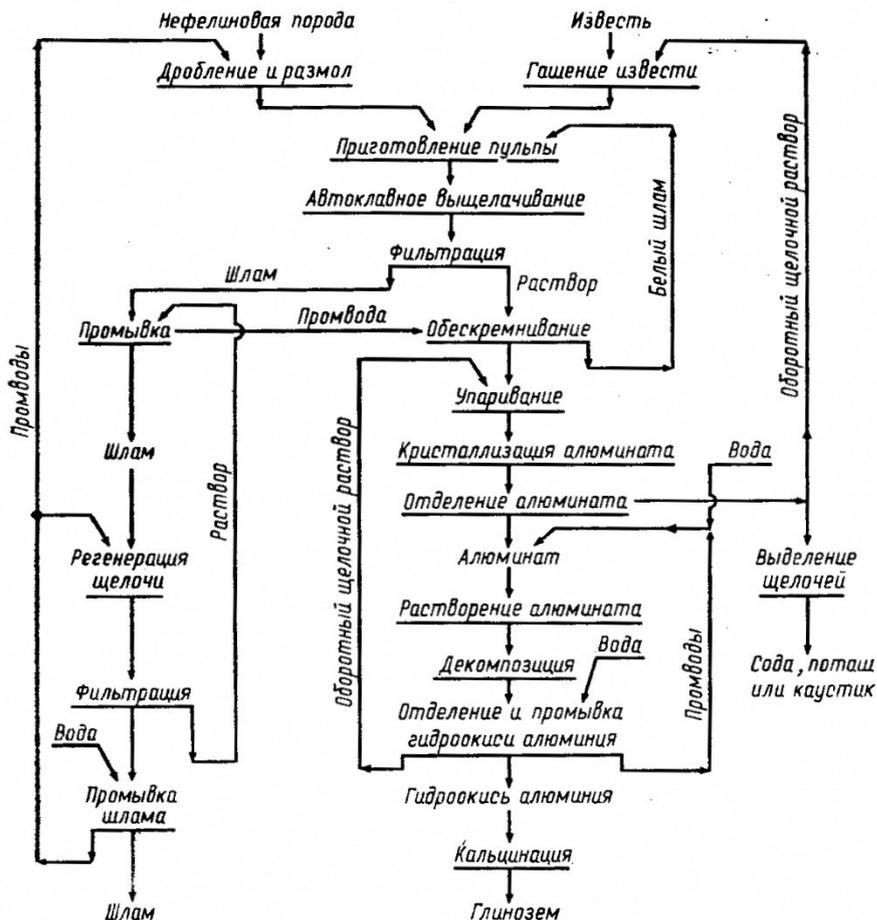
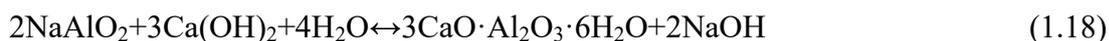


Рисунок 1.7 –Схема гидрохимического способа Пономарева-Сажина [68]

Суть данной схемы заключается в применении автоклавного выщелачивания в присутствии извести для доизвлечения Al_2O_3 из шлама. Выщелачивание проводится в более жёстких условиях (высокая концентрация щёлочи, высокий каустический модуль) и при добавке извести для связывания кремнезема.

Внесение кальций содержащих соединений на стадии автоклавного выщелачивании диаспор-бемитовых или диаспоровых бокситов позволяет улучшить кинетику выщелачивания целевого компонента. Совершенствование кинетики выщелачивания трудно вскрываемых бокситов возможно осуществить при использовании не только соединений кальция, но и BaO , SrO , FeO . При наличии в боксите примесей карбонатов кальция и железа требуется меньшее количество извести, так как карбонаты разлагаются при щелочной обработке и образуют соответствующие гидроксиды. Оптимальная добавка извести составляет 3-4% от массы боксита и всегда определяется опытным путём, так как зависит от исходного сырья, примесей, условий переработки и т.д. При увеличении добавки извести происходит образование гидроалюмината кальция при температурах до $150^\circ C$, что снижает выход глинозёма (реакция 1.18).



При увеличении температуры идет обратная реакция разложения. Причина такого явления заключается в растворимости гидроксида кальция с увеличением температуры и концентрации щелочи. В результате гидроалюминаты кальция образуются не в процессе варки в автоклавах, а при охлаждении пульпы после выщелачивания. Единственным исключением является наличие перовскита ($CaTiO_3$), который оказывает отрицательное влияние на уровень извлечения глинозёма. Увеличение активизирующего воздействия оксидов щелочноземельных металлов возрастает с увеличением их атомного веса катиона. Это соответствует росту растворимости их гидроксидов в воде. Воздействие возрастает в ряду $CaO \rightarrow SrO \rightarrow BaO$. При добавлении MgO показатели выщелачивания изменяются незначительно, это связано с тем, что $Mg(OH)_2$ почти нерастворим в воде, а ещё меньше в щелочных растворах. Стоит обратить внимание на то, что равномерное распределение активизирующего компонента до 5 масс.% оказывает благоприятное воздействие на извлечение Al_2O_3 , при увеличении его содержания роль равномерного распределения становится несущественной. Преимуществами извести являются: дешевизна, не загрязняет алюминатный раствор, не уменьшает каустический модуль, снижает потери щелочи с красным шламом.

Что касается соединений двухвалентного железа, то при гидрохимической переработке диаспоровых бокситов некоторые из них оказывают активизирующее воздействие. В частности, это: $FeCl_2$, $FeSO_4$, $FeCO_3$, образующие при реакции со щелочным раствором $Fe(OH)_2$ и $FeCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, образующих $Fe(OH)_3$, но их воздействие ниже в два раза, чем у CaO .

Способ Кузнецова-Жуковского

Производство глинозёма по способу Кузнецова-Жуковского было разработано в виду отсутствия высококачественных бокситов в России и необходимости перерабатывать некондиционные виды сырья [26,49]. Технология разрабатывалась в 1890-х годах на базе железобокситовых и глинозёмистых железных руд. В 1915 г. был предложен электротермический способ, в основе которого проведение высокотемпературной восстановительной плавки алюминий содержащей руды с добавлением известняка. Упрощенная технологическая схема способа Кузнецова-Жуковского приведена на рисунке 1.8.

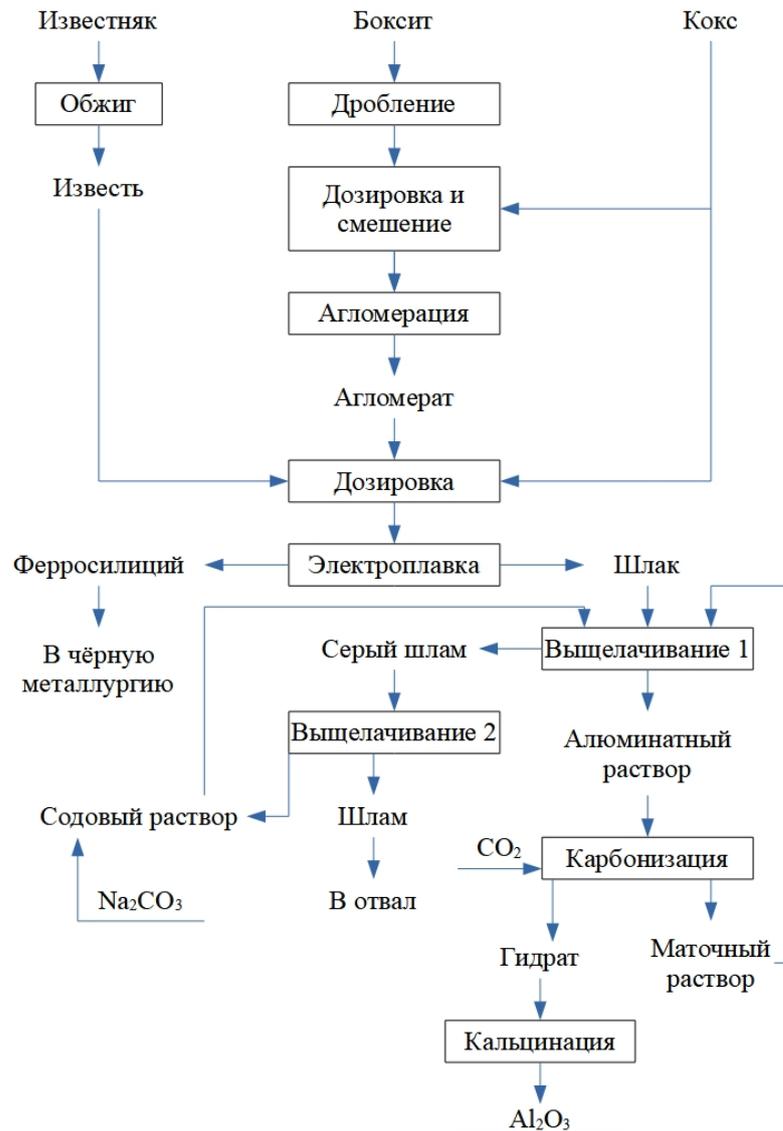


Рисунок 1.8 – Упрощенная технологическая схема способа Кузнецова-Жуковского [49]

Получающийся шлак содержит алюминат кальция, а оксиды железа, кремния и некоторых других металлов восстанавливаются коксом до металлического состояния и образуют сплав – ферросилиций, который используется в качестве раскислителя стали в чёрной металлургии. Шлак подвергается гидрометаллургической переработке для выделения из него

очищенного гидроксида алюминия и получения глинозёма. Общая дозировка извести на процесс, включая известь в агломерате, составляет по массе $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,85-0,95$. Восстановительная плавка материала ведется в электропечах при температуре 1550-1600 °С. В качестве восстановителя используется малосернистый и низкосольный кокс. Дозировку кокса подбирают так, чтобы обеспечить содержание в шлаке не более 5,5-7,5% невосстановленного кремнезёма. При электроплавке оксиды железа и диоксид кремния восстанавливаются коксом до металлического железа и кремния по реакциям 1.19-1.20:

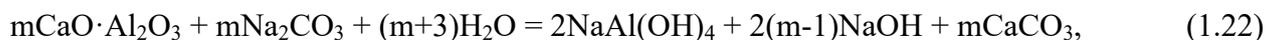


В металлической фазе образуется ферросилиций, состав которого может варьироваться в широких пределах. Диоксид кремния не полностью восстанавливается, а частично взаимодействует с оксидом кальция с образованием кальциевого силиката по реакции 1.21:



Оксид алюминия взаимодействует с оксидом кальция с образованием алюминатов кальция. В системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ подтверждено существование следующих соединений: $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$.

Поле охлаждения шлака, его подвергают дроблению и выщелачиванию содово-алюминатными растворами в агитаторах при 95°С. Условия выщелачивания позволяют интенсивно разлагать алюминат кальция, достигая высокой степени извлечения целевого компонента. При выщелачивании одновременно протекает реакция обескремнивания алюминатного раствора, при этом процесс идет не до конца. Несмотря на неполное протекание процесса обескремнивания, данный метод позволяет получить достаточно чистый гидроксид алюминия. Основные превращения при гидрометаллургической переработке сырья описываются уравнениями реакций 1.22-1.24:



Обескремнивание раствора, за счёт образования ГАСН, приводит к частичной потере оксидов алюминия и натрия, однако, из-за невысокого содержания диоксида кремния в шлаке эти потери невелики. Этот способ можно осуществить в условиях плавки в доменной печи [58]. В качестве металлической фазы получают чугун, легированный кремнием, титаном, ванадием и другими элементами, которые были в исходной руде. Стоит отметить, что для осуществления нормального хода процесса в состав шихты должна входить железная руда и скрап. Данный способ производства глинозёма из доменных шламов не утратил своей целесообразности для переработки трудно вскрываемых, железистых и высококремнистых бокситов или

высокоглиноземистых железных руд. Главным преимуществом этого способа является комплексная переработка боксита с получением глинозёма и кремнистого чугуна. Также несомненным плюсом является замена сжигания невозполнимых сырьевых ресурсов на использование электрической энергии для проведения процесса. Однако, данный способ не получил широкого распространения из-за его энергоёмкости.

Кислотные способы не нашли широкого применения в связи с большим количеством недостатков: требуется кислотостойкая аппаратура, сложность организации оборота кислоты, трудности с очисткой растворов от примесей (железа и титана), проблемы с получением оксида алюминия заданного дисперсного состава.

В результате того, что каждый глинозёмный завод работает на бокситах различных месторождений, для каждого конкретного случая подбирается своя технологическая схема. Это приводит к тому, что отвальные красные шламы имеют специфический химический и минералогический состав, что конечно же оказывает влияние на физико-химические и структурно-механические свойства.

1.3 Анализ физико-химических характеристик красных шламов

Состав шламов зависит от состава исходного минерального сырья и способа его переработки [17]. Состав красных шлама, образующихся на действующих глинозёмных заводах России, на момент выхода из технологической схемы – последней стадии промывки красного шлама, приведен в таблице 1.3.

Таблица 1.3 - Составы красных шламов действующих глинозёмных заводов на территории Российской Федерации

| Завод | Вид шлама | Содержание компонентов, масс.% | | | | | | | |
|-------|---------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|---------------|------------------|-------------------|---------|---------|
| | | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | CaO | TiO ₂ | Na ₂ O | П.П.П. | Прочие |
| УАЗ | Байер | 13,4 | - | 40,9 | - | - | - | - | - |
| | Спекание | 14,7 | 11,7 | 38,8 | 14,2 | 4,1 | 3,8 | 6,3 | 6,5 |
| | Байер + Спекание | 12,3- 15,9 | 7,5- 9,6 | 40,0- 51,1 | 10,4- 14,2 | 4,1- 5,0 | 2,7- 4,5 | 5,3-9,6 | 2,0-7,8 |
| БАЗ | Байер | 14,2 | - | 44,8 | - | - | - | - | - |
| | Спекание | 12,4 | - | 31,1 | 24,6 | - | 6,0 | - | - |
| | Байер + Спекание | 13,3- 14,0 | 7,1- 9,4 | 42,2- 46,5 | 12,1- 12,9 | 3,9- 4,2 | 2,5- 4,1 | 5,7-6,3 | 7,2-8,6 |

В целом, состав шлама изменяется в процессе его складирования и хранения. Помимо указанных химических особенностей состава, есть фазово-минералогические особенности, которые возникают, когда исходные минералы претерпевают трансформации во время

переработки и образуются новые фазы. Одним из основных компонентов красного шлама являются соединения железа. Их стоит рассмотреть в первую очередь.

Гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) как в боксите, так и в красном шламе может быть представлен несколькими разновидностями: в виде шестигранных кристаллов и их обломков, размером до 120 мкм, в виде гидрогематита (1-10 мкм) или гематогеля. Для бокситов СУБР (диаспоровые) гематит представлен в виде псевдоморфозы по пириту, а в красных шламах УАЗ гематит находится во фракции 5-15 мкм. Из-за высокой твердости и особенностей формы кристаллов гематит незначительно диспергируется при мокром помоле и сохраняет размеры своих кристаллов. Считается, что при гидрохимической переработке бокситов до 240 °С и $[\text{Na}_2\text{O}] = 300 \text{ г/дм}^3$ гематит не подвергается извлечению в раствор и полностью уходит в красный шлам. Однако, при наличии TiO_2 он может вступать в реакцию и образовывать такие соединения как пески Дорра ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и $8\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$). Гидрогематит и гематогель при гидрохимической переработке ($>210 \text{ }^\circ\text{C}$) теряют влагу и образуют безводный оксид железа. Гематит в целом определяет агрегативную устойчивость шламов, в виду того, что электрокинетический потенциал его частиц в щелочной среде близок к нулю. Остальные частицы шлама имеют меньший размер и заряжены отрицательно, что приводит к тому, что гематит выступает в роли центра агрегации. Что касается сухого щелочного способа, то гематит может образовывать феррит натрия, магнетит или ферриты кальция. Образование того или иного соединения зависит от стехиометрического состава шихты и наличия в ней восстановителя.

Гетит ($\alpha\text{-FeOOH}$) может содержать в своем составе алюминий. Так как часть железа может быть замещена алюминием, в результате получается алюмогетит, который устойчив при гидрохимической переработке с температурой до 210 °С. При повышении температуры происходит выщелачивание наиболее замещенных алюминием кристаллов. После выщелачивания образуется гематит, который обладает высокой дисперсностью. В процессе спекания алюмогетит образует твердые растворы феррита и алюмината натрия.

Магнетит (Fe_3O_4) широко распространен в бокситах, однако, содержание его невелико. Может содержать в своем составе TiO_2 . В бокситах месторождений Северной Онеги магнетит представлен в виде каемок на хромитах и содержит примеси (магний, хром, алюминий, титан). При гидрохимической переработке магнетит устойчив и переходит в красный шлам. В шламах может присутствовать и вторичный магнетит, образующийся в процессе переработки бокситов. В шламах уральских заводов он образуется при разложении щелочными растворами сидерита, пирита, шамозита и марказита. При спекании для предотвращения настыеобразования, снижения потерь щелочи и окисления хрома до высшей степени окисления в шихту вводят

восстановитель (угольную пыль). В результате часть железа восстанавливается до магнетита, который представлен фракцией, составляющей первые микрометры.

Рентгеноаморфный гидроксид железа может образовываться при выщелачивании спёков содержащих феррит натрия (NaFeO_2) и алюминат натрия ($\text{Na}(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})\text{O}_2$). В результате их разложения образуется остаток, содержащий гидроксид железа, который придает окраску красно-бурого цвета для спекательного шлама и его структурно-механические свойства.

ГАСН является неотъемлемой фазой байеровского шлама. Именно с этим соединением связаны основные потери щелочи при гидрохимической переработке. Образование ГАСН происходит при неравновесных условиях процесса Байера (мокрый помол, выщелачивание, сгущение и промывка). В процессе намыва и хранения шлама происходят процессы, изменяющие его структурно-механические свойства. В сухом щелочном способе в ходе выщелачивания спёка и его промывки образуются низкотемпературные формы ГАСН. Общую формулу гидроалюмосиликата натрия можно представить в виде $(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) \cdot \text{R} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, где R – компонент из алюминатного или щелочного раствора. Известно четыре вида ГАСН: содалит ($\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$), нозеан ($\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{SO}_4)$), канкринит ($\text{Na}_6\text{Ca}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{CO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), нозеан-канкринит. Для снижения потерь щелочи из технологического цикла в процесс вводят оксид кальция для того, чтобы сместить фазовое равновесие в сторону образования гидрогранатов – бесщелочной кальциевой фазы [97].

По химическому составу хлориты, в частности шамозит, представляют собой алюмосиликаты железа и магния. На примере бокситов СУБР можно сказать, что хлориты обладают непостоянным составом, преобладают железистые. Наиболее распространен шамозит, формулу которого можно представить в виде $((\text{Fe}, \text{Mg})_{2,3}(\text{Fe}, \text{Al})_{0,7}[\text{Si}_{1,4}\text{Al}_{0,6}\text{O}_5](\text{OH})_4)$. По литературным данным шамозиты СУБР полностью разлагаются при автоклавном выщелачивании с образованием ГАСН и магнетита. Встречаются и другие точки зрения, где сказано о том, что преимущественно разлагается моноклинный шамозит, а ромбический – устойчив. Состав разрушающегося шамозита напрямую влияет на состав ГАСН [75].

Гидрогранаты образуются в результате добавления известкового молока при выщелачивании для интенсификации процесса, увеличения извлечения, улучшения осаждения и сгущения красного шлама, обескремнивания и сокращения потерь щелочи [71]. Внесение извести приводит к образованию в автоклавных условиях малорастворимых соединений с технологически вредными примесями (кремний, титан, хром, железо) и их выводу из щелочно-алюминатных растворов. Гидрогранаты могут иметь различную формулу, которую можно представить в виде $\text{A}_3\text{B}_2(\text{SiO}_4)_{3-n}(\text{OH})_{12-4n}$, где A – Ca, Fe, Mg, а B – Al, Fe, Cr. Возможно частичное замещение кремния на Ti. В литературе приводятся данные о том, что гидрогранаты представляют собой серию твёрдых растворов в системе, состоящей из гроссуляра

($\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$), гидроалюмината кальция ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$), гидроферрита кальция ($\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{OH})_{12}$) и андрагита ($\text{Ca}_3\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]_3$). Что касается шламов глинозёмного производства, то в гидрохимических шламах содержание SiO_2 достигает 1,4 моля, а в спекательных не превышает 0,4 моля, примеси находятся в незначительных количествах. Синтетические гидрогранаты имеют диапазон изменения n от 0 до 2. Количество образующихся гидрогранатов после передела гидрохимической обработки напрямую зависит от объемов вводимой извести, а также выхода шлама и состава гидрограната. Возможно наличие зерен кальцита, попадающих в шлам с известковым молоком. Гидрогранаты неустойчивы к воздействию внешних факторов, в частности CO_2 , или углекислоты. При хранении могут переходить в гидрокарбоалюминаты или разлагаться на кальцит, аморфный гидроксид кремния и гиббсит. С увеличением числа n происходит рост устойчивости гидрогранатов к внешним факторам. Наиболее интенсивно подвергаются превращениям алюминаты и гидрогранаты из шламов, полученных сухим щелочным способом. Более устойчивыми являются гидрогранаты после гидрохимического передела. Из литературных данных известно, что гидрогранаты способны к обратной дегидратации при нагревании в интервале 300-650 °С. Рекомендуемая температура активации шлама составляет 600 °С. При нагревании происходит образование гидравлически активных фаз, которые при обработке водой позволяют получить водостойкие композиции [75-77].

Двухкальциевый силикат ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) является целевым продуктом при производстве глинозёма по способу спекания для связывания кремнезёма в нерастворимое в воде соединение – белит ($\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и $\alpha\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$). В β -модификацию может входить значительное количество примесей – оксиды натрия, калия, алюминия, железа и др. При выщелачивании спека двухкальциевый силикат разлагается с образованием гидросиликатов кальция, гидрограната и ГАСН.

Кварц ($\alpha\text{-SiO}_2$) присутствует в исходном боксите в небольших количествах, не превышающих пару процентов, и представлен зернами и обломками размером не более 100 мкм. В процессе Байера кварц полностью не разрушается, а при спекании из него образуется двухкальциевый силикат.

Титансодержащие минералы представлены анатазом и рутилом – разновидностями TiO_2 , в большей степени в виде анатаза. В процессе спекания боксита рутил трансформируется в перовскит (CaTiO_3) при взаимодействии с оксидом кальция. При гидрохимической переработке бокситов анатаз реагирует с щелочным раствором, а рутил остается инертным. При недостаточной дозировке оксида кальция титан переходит в гидротитанаты натрия, что приводит к потерям щелочи, ухудшению вскрываемости и снижению извлечения глинозёма. При нормальной дозировке извести и повышенных температурах (>180 °С) происходит образование перовскита, при меньшей температуре образуется гидрокассит. Содержание обоих

минералов в гидрoгранатах незначительно. В большей степени титан представлен в виде примеси в гидрoгранатах.

1.4 Анализ областей возможного использования красных шламов

Область применения красных шламов напрямую зависит от типа шлама – байеровский или спекательный, из-за их химико-минералогических особенностей. Главными отличительными чертами красного шлама, как байеровского, так и смешанного, полученного на выходе из комбинированных способов являются повышенное содержание соединений железа и крайне высокая дисперсность. Отличительной особенностью шлама, полученного после спекания, является повышенное содержание $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ одновременно с высоким содержанием железосодержащего компонента. Основные сферы использования красных шламов представлены на рисунке 1.9. На сегодняшний день доля использования красного шлама на территории Российской Федерации незначительна.

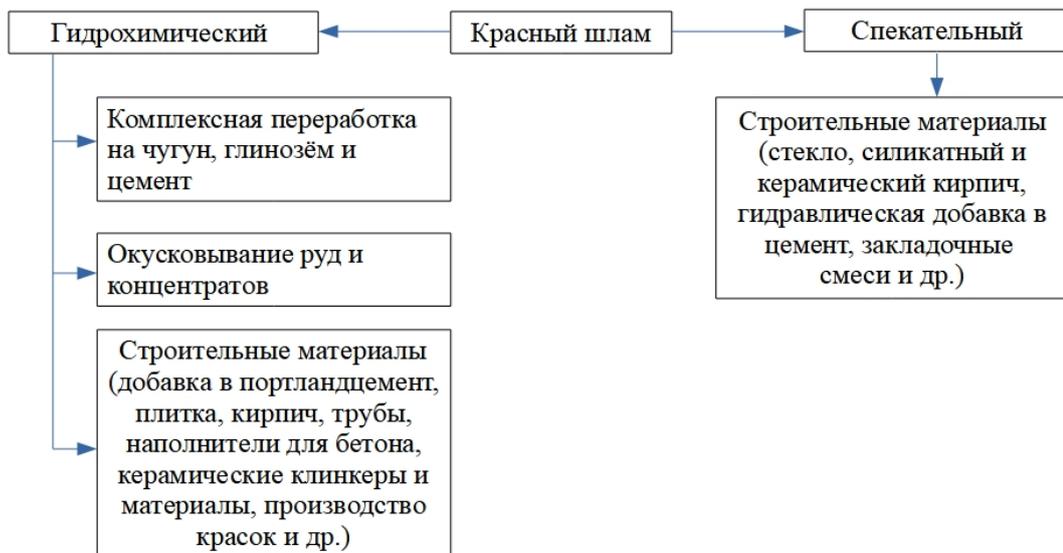


Рисунок 1.9 – Основные направления использования красных шламов

Использование красного шлама в металлургии

Для решения вопроса утилизации красного шлама в крупных масштабах было и остается перспективным направлением - чёрная металлургия. В данной сфере шлам возможно использовать в качестве исходного железосодержащего сырья и получать из него чугун, либо применять в качестве связующего (производства окатышей/агломерата). Однако, напрямую направлять шлам в чёрную металлургию нельзя, в виду содержания в нем вредных примесей таких как: щелочь, кремнезём, глинозём. Поэтому необходима предварительная обработка шлама.

Широко известен способ [58], в котором описан метод грануляции железной руды с добавлением шлама как связующего, с целью упрочнения агломерата. Известно, что используемое связующее – бентонит, возможно заменить на красный шлам для производства агломерата или окатышей. Преимуществом шлама в данном случае является меньшее разубоживание концентрата из-за высокого содержания железа в шламе по сравнению с бентонитом. Окатыши, при внесении шлама, обогащаются железом, что повышает производительность доменных печей и сокращает расход ресурсов, в частности, кокса. Особенностью данной технологии является влияние щелочей из красного шлама на металлургические свойства окатышей. При содержании щёлочи не более 0,1% не возникает никаких технологических трудностей. Увеличение количества оксида натрия оказывает негативное воздействие на футеровку доменных печей.

В Горном университете был проведен ряд работ, направленных на увеличение доли использования красного шлама в пирометаллургических процессах. Отмечена способность шлама предотвращать полиморфизм двухкальциевого силиката в структуре агломерата. Также добавка шлама приводит к ликвидации внутренних напряжений, что в свою очередь повышает прочность агломерата. Замена мелких фракций на 1% способствует увеличению производительности доменной печи на 1% и экономией дорогостоящего доменного кокса [107].

Использование красного шлама в строительстве

Известен целый ряд способов использования шлама при получении строительных материалов (цемента, кирпичей и т.д.), в основном, в качестве связующего [58,107]. Все эти способы характеризуются потерей ценных компонентов шлама, а также увеличением массы строительных материалов, высолам щелочей на поверхности изделий и зданий, развитию деформаций и появлению трещин. На сегодняшний день потребность красного шлама в сфере производства строительных материалов невелика, в основном из-за высокого содержания щелочи и потерь ряда редкоземельных металлов с готовой продукцией.

Наиболее перспективный из возможных путей использования шлама - цементная промышленность, в частности, производство портландцемента, однако, для этого необходимо снизить содержание щелочи в шламе менее 0,5%. В ряде стран, в частности в США, Японии и России, проведены исследования по использованию красных шламов в шихте для производства цементного клинкера. Использование шлама в качестве корректирующей железосодержащей добавки обеспечивает получение клинкера заданного минералогического состава, опять-таки встает вопрос о снижении содержания щелочного компонента [124].

Учёными [58,107] предложен способ осуществления процесса получения гранулированного доменного шлака, с использованием глинистого компонента (шлама) в качестве связующего для производства портландцемента. Возможно использование красного

шлама при изготовлении литейных форм, для замены формовочной глины, в виду его высокой прочности, что позволяет снизить расход глины и жидкого стекла, а также повысить прочность изготавливаемых изделий.

Шламы могут быть использованы и для производства специальных цементов с повышенным содержанием Fe_2O_3 . Такие цементы обладают значительной прочностью и рядом специальных свойств при одновременном снижении расхода на обжиг [123-125].

Перспективной областью применения красного шлама является изготовление строительной керамики (керамической плитки, кирпича, глазури и т.п.), где он используется в добавки в смеси с глиной. Сущность большинства способов изготовления кирпича заключается в смешивании красных шламов и глин, формировании заготовок с последующим обжигом. Количество красного шлама в массе может составлять 10-50%, а иногда и 90% [100-104].

В США красный шлам предложено применять при изготовлении огнеупоров для футеровки электролизеров, используемых для получения алюминия. Шлам отмывают на фильтрах, брикетируют, прокаливают и дробят, после чего используют в качестве добавки [79].

Использование красного шлама в качестве сорбента

Ещё одним направлением применения отходов глинозёмной промышленности является использование шлама как материала для проведения сорбционной очистки от примесей, т.е. в качестве сорбента.

Специалистами ВАМИ [75] была выявлена способность шлама поглощать соединения серы, азота и других кислых газов из газовых потоков агломерационных фабрик, и металлургических печных агрегатов благодаря наличию щелочи в составе отхода глинозёмной промышленности. Предлагаемая технология нуждается в доработке осуществления регенерации отработанных сорбционных материалов. Одним из возможных вариантов усовершенствования предлагаемого способа может быть нейтрализация щелочи в красном шламе при поглощении кислых газов, что в свою очередь может снять вопрос о нейтрализации отхода глинозёмной промышленности и позволит расширить сферу его дальнейшего применения.

Учёными [120-123] показана возможность проведения очистки водных растворов от органических и металлоорганических соединений, при этом степень очистки может достигать более 90%. Также возможно проводить нейтрализацию радиоактивных отходов – смешение загрязненных почв со шламом для предотвращения попадания радионуклидов в водные горизонты. [126].

Использование красного шлама в сельском хозяйстве

Исследования по использованию шлама в сельском хозяйстве проводились в США, Германии, Австралии и некоторых других странах. В частности, для шламов австралийских

заводов предлагалась нейтрализация щелочи шлама с помощью гипса с получением мелкозернистого материала, обладающего хорошей адсорбционной способностью и пригодного для улучшения песчаных почв [58,65-67]. Реализация вариантов использования сопряжена с рядом трудностей, связанных с добычей шлама из хранилища, высокой влажностью, осложнениями при транспортировке в зимний период и присутствием щелочи. Важным недостатком является и то, что ценные компоненты красного шлама при его утилизации теряются [67].

1.5 Анализ технических разработок, связанных с утилизацией красного шлама

С началом производства Al_2O_3 из бокситов стали проводиться исследования, направленные на использование отвального продукта - красного шлама. Стабильное увеличение спроса и, как следствие, объемов производства товарного глинозема приводит к росту количества шлама, что в свою очередь осложняет ситуацию с утилизацией отходов глинозёмной промышленности. Варианты решения данной проблемы делятся на два подхода: развитие способ хранения (складирования) с последующей продажей в исходном виде для использования в других отраслях промышленности либо разработка технических решений для его переработки с получением продуктов широкого народно-хозяйственного назначения.

Заслуживает рассмотрения предложенное специалистами ВАМИ решение по удалению влаги из шлама для осуществления его транспортировки на большие расстояния, с последующей его крупнотоннажной переработкой [58,61,107]. Предлагается перерабатывать шламы, получаемые как из ветви Байера, так и со спекания по схемам, представленным на рисунках 1.10-1.11.



Рисунок 1.10 – Утилизация красных шламов, полученных по способу Байера [58,107]

Анализ приведенной выше схемы приводит к тому, что рациональным решением является комплексная переработка с извлечением ценных компонентов, нежели производство строительных материалов с потерями полезных составляющих.



Рисунок 1.11 - Утилизация спекательного красного шлама [58,107]

Шламы, произведенные способом спекания, используют в различных сферах без какой-либо предварительной подготовки, например, в строительстве – при производстве цементного клинкера. Всесторонняя их переработка не проводится, в связи с этим со шламом теряются ценные компоненты [58].

Пирометаллургические способы

Авторами предлагается вариант обработки концентрированными растворами щелочей при температуре более 100 °С. Для снижения содержания оксида натрия в красном шламе после промывки можно провести обработку известковым молоком в автоклавных условиях (0,3-2 МПа). Для улучшения очистки от щелочи возможно комбинировать с гидроксидами кальция органические кислоты, которые легко отделяются от обрабатываемого материала. В качестве носителя предлагаемой органической кислоты выступает уголь. Раствор гумата щелочного металла подвергают карбонизации с выделением карбонатов и гуминовой кислоты.

Для подготовки шлама к высокотемпературной переработке в чёрной металлургии предлагается с целью его обезвоживания смешивать с негашеной известью. В результате получается известково-шламовая смесь невысокой влажности, пригодной для последующей переработки. Известен способ [58] применения восстановительного обжига во вращающейся трубчатой печи (далее ТВП) при соотношении шлам:восстановитель = 3:1. В качестве восстановителя может выступать газовый кокс или уголь. Термообработку шихт проводят в две стадии: окислительный и восстановительный обжиг.

Также имеются технологии комплексной металлургической переработки с получением ряда ценных компонентов: чугуна, глинозёма, цемента. Известен способ Добоша [48], который включает в себя восстановительный обжиг трехкомпонентной шихты (красный шлам, известняк, кокс) в ТВП, с получением железа и шлака. Железо извлекается путём магнитной

сепарации, а шлак подвергается спеканию с известняком и содой с последующей стадией выщелачивания.

Привлекательной является схема, включающая в себя восстановительную плавку красного шлама с последующей обработкой известью образующего расплавленного шлака [88]. В результате получают материал, пригодный для выщелачивания из него алюминатов натрия и извлечения кальция. Кек от выщелачивания может быть переработан на цемент. В итоге, весь шлак перерабатывается с получением товаров широкого хозяйственного назначения. По предлагаемой технологии возможно извлечь до 69% щелочи и 77% глинозёма. Однако, недостатком этого способа является повышенное содержание фосфора и серы в окатышах, что приводит к ухудшению качества получаемого металла.

Институтом ВАМИ и РАН была разработана пирометаллургическая технология переработки [48], включающая восстановительную плавку для получения литейного чугуна и саморассыпающегося шлака, который перерабатывался на глинозём, цемент и щёлочь. Для этого шлак обрабатывается известковым молоком ($\text{CaO}_{\text{акт}}/\text{Na}_2\text{O}=3$, $t=2$ часа, $T=90$ °C). В результате, извлечение щелочи в раствор достигает порядка 70%. Образующийся щелочной раствор направляется в гидрохимическую ветвь Байера, а модифицированный шлак идет на приготовление шихты (шлак, известняк, уголь), которая подвергается корректировке, сушке и восстановительному обжигу в ТВП. Восстановитель подается с учётом полного восстановления железа до металла. Далее спёк подается в плавильную вращающуюся печь или рудотермическую электропечь (температура на выходе 1650 °C). После проведения плавки производят разделение чугуна и шлака. Последний подвергают охлаждению, после чего шлак рассыпается. Высокая саморассыпаемость алюмокальциевого шлака обеспечивает высокую степень извлечения глинозёма (85%) при его содовом выщелачивании. При недостаточной степени рассыпания шлак подвергают измельчению. После выщелачивания жидкая фаза подается на автоклавное обескремнивание спекательного передела, а шлак после автоклавного обескремнивания подвергается промывке и направляется на производство цемента.

Гидрохимические способы

Гидрохимический подход в переработке красных шламов, в основном, опирается на кислотные способы. Целью указанных методов является извлечение из шлама ценных компонентов и получение новых веществ. При сернокислотной переработке извлекаются оксиды железа, титана, которые возможно использовать в качестве пигмента. Из растворов выделяют сульфат алюминия или получают цеолиты, отбеливающие вещества и др. Некоторые вещества могут быть получены при обработке шлама дымовыми газами, содержащими сернистый газ. Возможно использовать шлак в составе удобрений, совместно с кварцевым песком и торфом.

В литературе известно несколько подходов для извлечения оксидов Na и Al из шлама. В работе [98] авторы проводят спекание красного шлама с известью, содой и древесным углём при температуре 1000 °С, а затем выщелачивают спёк водой для извлечения глинозёма и щелочи. Раствор после выщелачивания содержит 80,7% Na₂O и 75,7% Al₂O₃. Конечно, этот метод высокоэффективен, однако, требует большего количества энергии для достижения температуры, при которой протекает реакция.

Авторы [126-128] исследовали двухстадийный гидрометаллургический способ для извлечения щёлочи и глинозёма из шлама. В этом методе ГАСН подвергали химическому превращению в NaCaHSiO₄ в щелочном растворе и известковом молоке, впоследствии которого NaCaHSiO₄ разлагался до 2CaO·SiO₂·nH₂O. При оптимальных условиях выход оксидов Na и Al составлял 96,4% и 87,8% соответственно. Однако, данный метод требует использования щелочного раствора с содержанием NaOH, которое может достигать 45%. Для снижения содержания щелочи в растворе авторский коллектив [111] исследовал возможность извлечения щелочи и глинозёма из шлама путём преобразования ГАСН в андрадит-гроссулярный гидрогранат [Ca₃(Fe_{0,87}Al_{0,13})₂(SiO₄)_{1,65}(OH)_{5,4}] с помощью гидротермального процесса, в котором извлечение глинозёма составляет 74,1%, а содержание щелочи в твердой фазе находится в районе менее 0,5% масс. Основной задачей вышеупомянутого процесса является извлечение ценных компонентов путём разрушения структуры ГАСН и образования структуры, не содержащей щелочь и имеющей минимальное количество Al в своём составе. Однако, такие реакции обычно требуют жестких реакционных условий, включающих пирометаллургические процессы или высокое давление, или гидрометаллургические процессы с высокими концентрациями выщелачивающих агентов.

Авторами [144-148] предложен новый гидрометаллургический процесс с более мягкими условиями для извлечения глинозёма и щелочи из шлама. Данный способ имеет название «Calcification-carbonization», который можно перевести на русский язык как: «метод известковой обработки и карбонизации». Суть данного способа заключается в превращении ГАСН в гидрогранат для извлечения щелочи путём проведения обработки материала известью. После этого, полученный гидрогранат подвергают разложению путём проведения карбонизации с использованием CO₂. Глинозём, после проведения карбонизации, извлекают путём проведения выщелачивания образующейся твердой фазы после карбонизации щелочным раствором. После проведения необходимых операций до 95,2% щелочи и 75% глинозёма возможно извлечь из шлама, при этом снизив массовые отношения Na₂O:Fe₂O₃ и Al₂O₃:Fe₂O₃ в 21 и 4 раза соответственно.

Известны работы авторов [58-62,87] по сернокислотному вскрытию шламов и селективному извлечению РЗМ экстракцией с применением таких экстрагентов как: Д2ЭГФК,

ТБФ, ТВЭКС. Все исследованные подходы не реализованы в промышленном масштабе в виду сложностей аппаратурно-технологического оформления и довольно низкой технико-экономической эффективности.

Технические решения извлечения РЗЭ и других ценных металлов

В настоящее время особое внимание, как в отечественной промышленности, так и за рубежом, уделяется комплексной переработке красных шламов и, в частности, извлечению из них редких металлов. Исследования по электроплавке шламов для извлечения редких металлов проводились в Югославии [88-90]. Для снижения температуры плавления и вязкости шлаков, получаемых при плавке, в шихту вводили доломит или доломитизированный известняк. Плавку проводили в условиях, чтобы содержащиеся в шламе Al_2O_3 , TiO_2 , соединения циркония, урана и других металлов переходили в шлак, а соединения никеля, молибдена, ванадия, ниобия и хрома попадали в выплавленный чугун. Примерный состав получаемого чугуна, % (масс.): $3,8 \div 4,5$ C; $0,3 \div 0,8$ Mn; $0,2 \div 0,3$ V; $0,2 \div 0,4$ Cr; $0,1 \div 0,3$ Ti; $0,2 \div 0,25$ Ni; 0,5 Si. Шлак содержал, % (масс.): $7,85 \div 16,77$ SiO_2 ; $18,7 \div 34,43$ Al_2O_3 ; $5,12 \div 10,30$ TiO_2 ; $1,57 \div 3,54$ FeO; $29,38 \div 40,10$ CaO; $4,80 \div 18,36$ MgO.

Степень восстановления титана, ванадия, хрома и ниобия зависит от основности шлака и составляет при получении основных и кислых шлаков соответственно, %: титан - 11,3 и 5,0; ванадий - 77,0 и 95; хром - 83,9 и 94,0; ниобий - 65,0 и 50. При производительности электропечи 100 т./сут. чугуна получены следующие показатели: на 1 т. чугуна требуется 3 т. шлама (35% Fe и 16% Al_2O_3), 2-3 т. доломитизированного известняка, 0,5 т. коксовой мелочи, 12-20 кг угольных электродов, 3600 кВт·ч электроэнергии. На 1 т. чугуна получали 3 т. шлака и 600 м³ газов. Выпускаемый из печи шлак гранулировали и выщелачивали при $80 \div 90$ °C 30% раствором серной кислоты 30-60 мин. Расход кислоты $900 \div 1300$ кг на 1 т. шлака, соотношение шлак: $H_2SO_4 = 1:6$. Остаток от выщелачивания смешивают с фосфатом кальция и используют как удобрение, содержащее 17-18% фосфорного ангидрида. Раствор после разбавления водой содержал, г/дм³: $6 \div 8$ Al_2O_3 ; $3 \div 5$ Fe_2O_3 ; $0,6 \div 1,0$ TiO_2 . Ценные компоненты из этого раствора извлекали экстракционной смесью керосина с 5% дидвухэтилгексилфосфорной кислоты. Экстракция многоступенчатая при отношении количества раствора к количеству экстрагента 1,6:1. При $pH < 1$ соединения титана, циркония, тория, урана, лантана, скандия и частично иттрия переходят в органическую фазу. Реэкстракцию проводят 10% раствором соды при отношении количества органической фазы к количеству содового раствора 6:1. Соединения титана из раствора гидролизуют с выходом в твердую фазу 85-90% диоксида титана. Выделенный $Ti(OH)_4$ прокаливают до TiO_2 , который может быть использован для получения железотитановых сплавов. Раствор подвергают реэкстракции для выделения рассеянных и редкоземельных металлов [87,118,142].

Выполнены исследования по извлечению ванадия из глиноземсодержащих шлаков [99]. Установлено, что при выплавке чугуна из железных концентратов получают шлаки, содержащие, % (масс.): $28,05 \div 28,38$ Al_2O_3 ; $27,3 \div 30,68$ SiO_2 ; $29,62 \div 35,44$ CaO ; $6,10 \div 6,98$ MgO ; $0,08 \div 0,12$ V_2O_5 , с которыми теряли около 1/3 от присутствовавшего в шихте ванадия. Шлаки перерабатывали гидрохимическим методом Пономарева-Сажина, выщелачивая их при 280 – 290 °С в течение 20 мин растворами Na_2O с концентрацией 500 г/дм³ и каустическим модулем 30. В раствор переходило 88% Al_2O_3 и 80% V_2O_5 . Оптимальная концентрация V_2O_5 в растворе достигала 3 г/дм³. Выделение ванадия в виде ванадата натрия осуществляли путем охлаждения алюминатного раствора после обескремнивания, содержащего $300 \div 330$ г/дм³ Na_2O и $1,8 \div 2$ г/дм³ V_2O_5 , до $25 \div 30$ °С при интенсивном перемешивании. При переработке шлаков на 1 т глинозема извлекали $2,8 \div 3,0$ кг V_2O_5 .

Для шлаков, получаемых при плавке красных шламов уральских заводов, предложена схема, основанная на предварительном извлечении глинозема из шлака и последующей переработке остающегося шлама [87]. Способ предусматривает сульфатизацию шлама и сернокислотное выщелачивание сульфатной массы с получением растворов с содержанием скандия до $22,5$ мг/дм³ при концентрации элементов-примесей (алюминия, железа и титана) до 15 мг/дм³. Сорбцию скандия проводили с использованием смол КРФ-5; КРФ-8, а также КФП-12. В целях сокращения объема материала, поступающего на сульфатизацию и сорбцию, использовали его двухстадийную обработку растворами азотной кислоты и гидроксида натрия. При этом достигали шести-восьмикратное концентрирование скандия и титана в остатке (перовскитовом концентрате). При $20 \div 25$ °С и концентрации азотной кислоты 5-15% степень извлечения скандия достигает $80 \div 90\%$ при выходе концентрата $40 \div 45\%$.

В работе [108] также представлены данные о восстановительной плавке шламов, полученных после обработки бокситов СУБР. Процесс осуществляли при температурах $1300 \div 1400$ °С. В качестве восстановителя использовали графит. В результате плавки получен железоуглеродистый сплав и шлак, из которого выщелачивали глинозём. После выщелачивания Al_2O_3 из боксита в твердой фазе повышается концентрация всех указанных РЗЭ. В шлаке, полученном при восстановительной плавке шламов, их концентрация увеличивается практически в 2 раза. После дополнительного измельчения шлака и удаления из него при выщелачивании оксида алюминия в образующемся шламе удалось повысить концентрацию РЗЭ до $6 \div 6,5$ кг [130-132].

Таким образом, в результате выщелачивания боксита по способу Байера, восстановительной плавки красных шламов и извлечения оксида алюминия из шлака достигается 5-15-кратная степень обогащения по РЗЭ. При переработке бокситов Урала по способу Байера и способом спекания лантан, иттербий, скандий, церий и тербий в основном

остаются в шламе [87,106-107] .

Для отходов производства, образующихся при переработке бокситов низкого качества, разработана схема, предусматривающая получение в качестве товарной продукции металлического продукта, глинозема, коагулянта, скандиевого и ниобий-циркониевого концентратов и силикатно-гипсового продукта [58,98]. Пыль, содержащую в своем составе щелочь, улавливают и направляют на переработку с бокситом. Шлак подвергают гидрометаллургической обработке и далее при помощи ряда операций для твердого остатка получают ценные продукты.

Институтом металлургии УрО РАН и УПИ предлагается схема комплексной переработки шламов (рисунок 1.12)[48].

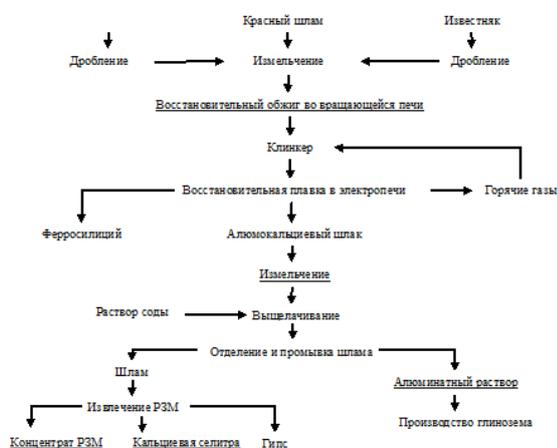


Рисунок 1.12 – Схема комплексной переработки шлама [48]

Согласно технологии [48], отход глинозёмного производства, известняк и углеродистый восстановитель в заданном соотношении поступают в электрическую рудно-термическую печь. В результате восстановления металлов получают товарный ферросилиций и высокоглиноземистый шлак, который подвергают содовому выщелачиванию с получением алюминатного раствора и известкового шлама. Раствор направляют на производство глинозема, а известковый шлам - на извлечение скандия. Для испытаний использован отход глинозёмного производства содержащий, % (масс.): 13,3 Al_2O_3 ; 12,2 CaO ; 8,3 SiO_2 ; 4,2 TiO_2 ; 45,5 Fe_2O_3 ; 0,008 Sc. После проведения восстановительной плавки получен шлак состава, % (масс.): 48,6 Al_2O_3 ; 34,7 CaO ; 5,4 SiO_2 и 258 г/т. оксида скандия. Состав ферросилиция, % (масс.): 20,6 Si; 0,9 P и 0,8 Al.

В известковом шламе имелось, % (масс.): 5,86 Al_2O_3 ; 6,51 SiO_2 ; 41,83 CaO ; 32,8 CO_2 ; 0,66 Fe_2O_3 ; 1,85 MgO ; 0,32 TiO_2 ; 0,87 Na_2O и 0,016 Sc. Шлам обрабатывали раствором азотной кислоты с последующим отделением осадка и его разложением раствором серной кислоты, из сернокислого раствора извлекали ценные компоненты с применением ПАФ-13А. Извлечение скандия составило 81,2% при степени концентрирования 53% [72,87].

Далее скандиевый концентрат следующего состава, % (масс.): 60,0 Al_2O_3 ; 17,4 Fe_2O_3 ; 18,2 CaO ; 0,77 Ce ; 0,52 Zr ; 0,87 Sc , направляют в отделение экстракционного рафинирования, где удаляют примеси металлов и получают товарный оксид марки ОС-99.

Технология переработки известкового шлама должна быть непрерывная и с замкнутым циклом по воде, для снижения воздействия на окружающую среду. Побочными продуктами являются кальциевая селитра $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ и технический гипс $[\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, реализуемые в сельском хозяйстве и в производстве строительных материалов [115].

В работе [111] при восстановительной плавке красного шлама при температуре 1600 °С с использованием древесного угля получены чугун и шлак, состав приведен в таблице 1.5. Чугун содержал в пересчете на оксиды 0,028 % Ga_2O_3 ; 0,195 V_2O_5 и 0,0003 Sc_2O_3 . Извлечение редких элементов в шлак составило, %: 45, Ga_2O_3 ; 67,5 V_2O_5 и 97,0 Sc_2O_3 .

Шлак измельчали, смешивали его с оксидом кальция из расчета молярного отношения $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 1$ и выщелачивали при температуре 290 °С раствором едкого натра, содержащим 400 г/дм³ $\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ}}$. В результате получается шлак, в котором концентрируется до 90% скандия от исходного количества в красном шламе (таблица 1.4).

Таблица 1.4 - Химический состав материалов

| Материал | Al_2O_3 | SiO_2 | Fe_2O_3 | TiO_2 | CaO | Na_2O | Ga_2O_3 | V_2O_5 | Sc_2O_3 |
|--------------|-------------------------|----------------|-------------------------|----------------|--------------|-----------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|
| Красный шлак | 28,4 | 17 | 22,8 | 4,3 | 0,7 | 10,8 | 0,0087 | 0,1 | 0,0024 |
| Шлак | 41,5 | 27,6 | 4,8 | 5,7 | 0,7 | 16 | 0,0076 | 0,13 | 0,0045 |
| Шлак | 6,3 | 24 | 5,7 | 5,8 | 23,35 | 11,3 | 0,0023 | 0,17 | 0,0052 |

Галлий и ванадий преимущественно переходят в алюминатный раствор. Из шлама авторы [87,110-111] предлагают извлекать скандий и титан методом хлорирования. Экспериментально показано, что извлечение скандия в раствор составляет 72% от содержания в красном шламе, галлия - 29%.

Известен ряд работ научных коллективов Советского Союза и России [58,61,87-88], связанных с применением комбинации методов классификации, гравитационного обогащения и магнитной сепарации для получения концентрата РЗМ и скандия. Пульпу красного шлама разделяли по плотности на тяжелую и легкую фракции, после чего тяжелую фракцию подвергали магнитной сепарации при напряженности магнитного поля 40÷160 кА/м с получением магнитного концентрата, содержащего редкоземельные элементы, скандий и иттрий, которые извлекают любым известным методом. Полученный магнитный концентрат отличался низким содержанием вредных примесей, степень извлечения РЗМ, Sc и Y составила 50÷60%, в то время как значительного концентрирования этих элементов относительно содержания их в исходном красном шламе не происходило (не более 1,5 раза) [87].

1.6 Выводы по первой главе

1. Большинство отечественных запасов глинозём содержащего сырья сосредоточено в разработанных районах – Средний Тиман (республика Коми), Урал (Свердловская область), Северная Онега (Архангельская область). Сокращение запасов качественных бокситов, нехватка глинозёма для алюминиевой промышленности приводят к необходимости поиска новых сырьевых ресурсов либо вовлечения в переработку сырья низкого качества, что требует разработки новых технологий для их рентабельного передела на глинозём.

2. Бокситы – полиминеральное сырьё, переработка которого напрямую зависит от поведения отдельно взятых минералов. По составу бокситы сильно различаются даже в рамках одного месторождения. Поэтому исходное сырьё требует детального изучения для выбора рационального подхода к его переработке. Вовлечение сырья низкого качества приведет к необходимости обогащения бокситов перед переработкой методами пиро- и гидрохимии или их комбинированием.

3. Проведен анализ существующих технологий производства глинозёма, который показал необходимость внедрения новых технологических решений, повышающих технико-экономические показатели.

4. Отвалы красного шлама можно рассматривать как техногенные месторождения полезного сырья. Преимуществами использования шлама в качестве исходного сырья является то, что нет необходимости проводить поиск, разведку, добычу сырья, его дробление и измельчение. Недостатками являются непостоянство химического и минералогического составов, различия между шламами после различных металлургических переделов, что вызывает определённые трудности при выборе способа их переработки.

5. Анализ литературных источников позволил установить, что в настоящее время остается много нерешенных вопросов, связанных с выбором экономически эффективной технологии переработки бокситов низкого качества, содержащих большое количество технологических примесей (SiO_2 , карбонаты, органические вещества, H_2O , серосодержащие минералы), которые можно удалить с помощью термической обработки. Однако, это требует рассмотрения вопросов, связанных с энергетической составляющей печных агрегатов.

6. Одним из возможных путей решения важного вопроса переработки бокситов низкого качества в текущей экономической и геополитической ситуации является разработка технических решений, сочетающих пиро- и гидрометаллургические переделы, для проведения кондиционирования полиминерального сырья и подготовки концентрата надлежащего качества для его дальнейшей экономически целесообразной переработки на глинозём.

ГЛАВА 2 ОБЗОР СУЩЕСТВОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ КАЛЬЦИЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ГЛИНОЗЫМА И ОПИСАНИЕ МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Растворимость оксидов и гидроксидов кальция в системе CaO-H₂O

В промышленности оксид кальция получают путем термического разложения карбоната или сульфата кальция, которые представлены в виде известняка, мрамора, мела, гипса или фосфогипса. Реакции разложения отображены в уравнениях 2.1-2.2.



В литературе [8,9] приведены термодинамические расчёты по температуре разложения карбоната и сульфата кальция. Карбонат полностью разлагается при температуре выше 900 °С, а сульфат более устойчив и разлагается при превышении 1670 °С.

Важным аспектом является активность оксида кальция при обжиге известняка. Активность извести (содержание активного CaO, способного к гидратации) изменяется в зависимости от условий обжига (температуры, продолжительности, крупности материала). По литературным данным [8,76-77] активность извести увеличивается до температуры 1100 °С, а затем резко снижается. Плотность CaO также резко возрастает с увеличением температуры обжига. Активность при различных температурах обжига неодинаковая из-за образования различных модификаций оксида кальция и наличия двухкальциевого силиката. Высокореакционная модификация образуется при обжиге до 1000 °С.

Теплоту гидратации применительно к оксиду кальция можно оценить по уравнению 2.3, выведенному К.Б. Яцимирским [8]:

$$I_{\text{кр}} = -\Delta H_p^0(298) \pm \sum \Delta H_{\Gamma}^0(298), \quad (2.3)$$

где $I_{\text{кр}}$ - энергия кристаллической решетки, кДж;

$\Delta H_p^0(298)$ - теплота растворения, кДж;

$\Delta H_{\Gamma}^0(298)$ - теплота гидратации ионов, кДж.

Теплота растворения или тепловой эффект реакции может быть рассчитан в соответствии с законом Гесса. Критерием, характеризующим самопроизвольное протекание реакции (процесса растворения), является величина энергии Гиббса, позволяющая рассчитать константу равновесия и концентрацию вещества в насыщенном растворе, получаемую при контактировании твёрдого вещества с растворителем. Таким образом, активность CaO можно

оценивать по отношению к воде или другому растворителю. При взаимодействии с водой происходит гашение извести по реакции 2.4:



Суммарный процесс растворения оксида кальция в воде сводится к первоначальной гидратации CaO в раствор, где протекает химическое взаимодействие с водой и образуются гидратированные ионы кальция. После насыщения раствора растворение CaO прекращается, начинается кристаллизация Ca(OH)₂, затем в твёрдой фазе идёт гидратация CaO. Значение растворимости гидроксида кальция в воде снижается с ростом температуры от 1,2 г/дм³ до 0,8 г/дм³ при температурах 20 °С и 100 °С.

Растворимость CaO и Ca(OH)₂ в водных растворах NaOH

Растворимость гидроксидов щелочноземельных металлов зависит от присутствия посторонних ионов. Растворимость гидроксида кальция в присутствии гидроксида натрия значительно уменьшается, в результате дополнительного ввода гидроксильных ионов, приводящих к уменьшению концентрации ионов кальция в растворе, вследствие кристаллизации Ca(OH)₂ [8,95]. Экспериментальные данные по растворимости оксида и гидроксида кальция в щелочном растворе при различных концентрациях щелочи и температурном интервале 25-100 °С, показывают, что их растворимость резко снижается, даже в присутствии небольшого количества NaOH (рисунок 2.1).

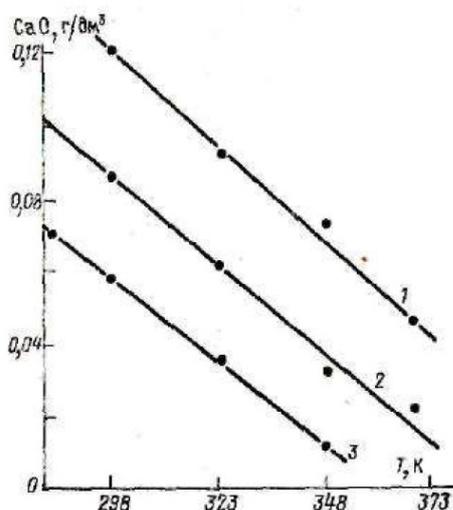


Рисунок 2.1 – Зависимость равновесного содержания CaO в растворе NaOH от температуры [8]:
концентрация NaOH, г/дм³: 1 – 6,45; 2 – 12,9; 3 – 25,8

При температуре 25 °С и концентрации щелочи 6,45 г/дм³ растворимость CaO составляет 0,12 г/дм³, при увеличении концентрации до 25,8 г/дм³ значение растворимости снижается до 0,06 г/дм³. При 100 °С и высокой концентрации щелочи в растворе не наблюдается CaO, т.е. растворимость Ca(OH)₂ сходит на нет. По литературным данным [8], существует

предположение о том, что процесс синтеза гидроалюминатов и гидрогранатов кальция в алюминатном растворе на основе гидроксида кальция происходит на его поверхности. Растворимость оксида кальция возможно увеличить, применяя органические растворители, например, водный раствор сахарозы.

2.2 Область существования гидрогранатов кальция в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$

Сложность определения области существования гидрогранатов кальция в рассматриваемой системе состоит в том, что гидрогранаты получаются с переменным количеством кремнезёма, что приводит к тому, что определенному содержанию диоксида кремния соответствует своя изотерма растворимости. Область существования гидрогранатов кальция в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при температуре 98°C была установлена И.З. Певзнером [8,85]. На рисунке 2.2 показаны области существования гидрогранатов применительно к процессу обескремнивания алюминатного раствора.

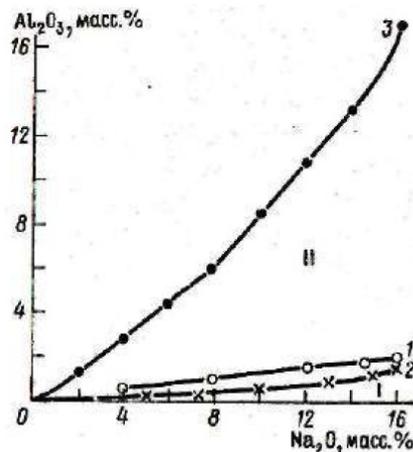
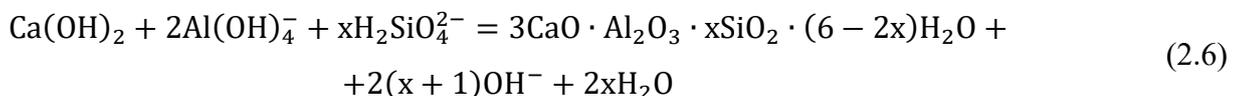


Рисунок 2.2 – Изотерма растворимости гидрограната состава $\text{C}_3\text{AS}_x\text{H}_{6-2x}$ в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при 98°C [8,85]: 1 и 2 – изотермы для $\text{C}_3\text{AS}_x\text{H}_{6-2x}$, 3 – $\text{Al}(\text{OH})_3$

В области I равновесные твёрдые фазы представлены гидроокисью кальция и гидросиликатом состава $m\text{CaO} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot c\text{H}_2\text{O}$ [8,9]. Процесс выделения диоксида кремния из раствора в этой области протекает по реакции 2.5.

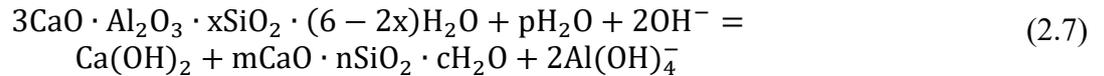


В области II равновесной твёрдой фазой является синтезированный гидрогранат кальция переменного состава (реакция 2.6).



Автор эксперимента [8] указывает, что величина насыщения $\text{C}_3\text{AS}_x\text{H}_{6-2x}$ кремнезёмом зависит от состава раствора, температуры и времени контакта. На рисунке 2.2 изотерма

растворимости 1 соответствует растворимости гидрограната кальция, а изотерма 2 применяется для гидрограната, определяемого реакцией 2.7 без учёта стехиометрических коэффициентов.



Запись реакции произвольная, т.к. известны стехиометрические коэффициенты гидросиликатов, образующихся при щелочном разложении гидрогранатов кальция. На кривой 2 (рисунок 2.2) не фиксированы точки, в которых протекает кристаллизация гидрограната и гидросиликата кальция. В результате, возникает вопрос о наиболее термодинамически вероятной форме соединения при щелочном разложении гидрогранатов. В литературе [8, 97] имеются данные, из которых следует, что разложение гидрогранатов, содержащих 0,25-0,5 моль диоксида кремния, щелочным раствором с образованием гидросиликатов кальция практически невозможно, т.к. значение энергии Гиббса положительное. Авторы [95-97] предположили, что гидрогранаты кальция разлагаются с образованием двух гидросиликатов - $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1,7\text{H}_2\text{O}$. Наиболее полные исследования были проведены В.М. Сизяковым [8, 95-97,102] в высокомолекулярной части системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при различных температурах и постоянных молекулярных соотношениях $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3=3,3:1$ и $\text{CaO}:\text{SiO}_2=1:1$. Результаты данного исследования приведены на рисунке 2.3.

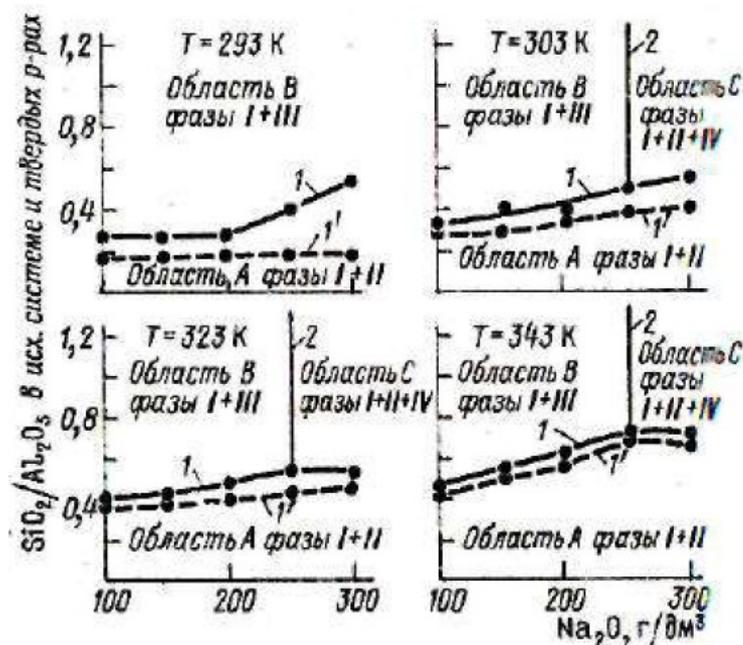


Рисунок 2.3 – Области устойчивого образования различных фаз в высокомолекулярном разрезе системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ [8]: 1,2 – границы областей; 1' – предельная степень насыщения гидрогранатов кремнезёмом; I – $\text{Ca}(\text{OH})_2$; II – $\text{C}_3\text{AS}_x\text{H}_{6-2x}$; III – CSH ; IV – NAS_2H_2

В результате, были схематически определены области А, В, С устойчивого образования различных твёрдых фаз и установлено, что степень насыщения диоксидом кремния в

гидрогранатах кальция определяется в значительной мере температурой. При 20°C образуются гидрогранаты с 0,18-0,21 моль SiO_2 , при 30°C – 0,29-0,4; 50°C – 0,36-0,45; 70°C – 0,43-0,7. Авторами [75-77,92] рассчитаны равновесные концентрации компонентов, используя связь константы равновесия с изобарно-изотермическим потенциалом. Результаты показывают, что чем больше содержание диоксида кремния в гидрогранате, тем меньше должна быть степень его разложения щелочно-алюминатным раствором. Увеличение температуры при определенном значении SiO_2 повышает степень разложения гидрограната кальция.

В литературе [8,9] имеются экспериментальные данные, которые позволяют определить условия синтеза гидрограната состава $\text{C}_3\text{AS}_x\text{H}_{6-2x}$ в системе координат SiO_2 к Al_2O_3 при температуре 70°C (рисунок 2.4).

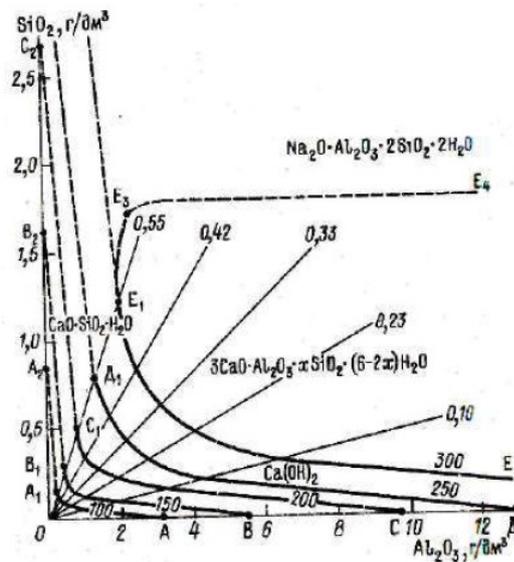


Рисунок 2.4 – области образования различных твёрдых фаз в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при 70 °C [8]

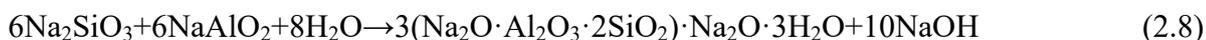
Линиями отмечено мольное содержание диоксида кремния, которое в гидрогранате кристаллизуется из раствора с различным содержанием щелочи. Начальные точки на оси абсцисс отвечают кристаллизации C_3AH_6 из щелочных растворов. Линии AA_1 и другие являются изоконцентрациями, определяющими растворимость различных гидрогранатов кальция. Линия OE_1 соответствует условию равновесия между жидкой фазой и предельно насыщенному по кремнию гидрогранату кальция ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,55\text{SiO}_2\cdot 4,9\text{H}_2\text{O}$), который находится в равновесии с CSH и $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Пунктирные линии отвечают условиям кристаллизации CSH в равновесии с гидроксидом кальция. При определенной температуре равновесные концентрации оксидов алюминия и кремния для кристаллизации алюмосиликата натрия определяются и концентрацией щелочи. Анализ диаграммы показывает, что синтез гидрогранатов кальция следует осуществлять в области, ограниченной изоконцентрацией

ЕЕ₂Е₃Е₄. При снижении температуры синтеза изоконцентрации располагаются ближе, что приводит к усложнению образования гидрограната $C_3AS_xH_{6-2x}$ с заданным содержанием диоксида кремния [8,9].

2.3 Рассмотрение существования соединений в системе $Na_2O-Al_2O_3-CaO-SiO_2-H_2O$

При исследовании взаимодействия в изотермических разрезах данной системы при 250 °С и 350 °С и молярном отношении $C:S = 1$ [86] было выделено несколько равновесных фаз: гидроксид кальция $Ca(OH)_2$, натриевокальциевый гидросиликат $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$, натриевокальциевый гидроалюмосиликат $(4-8)Na_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 7SiO_2 \cdot 2CaO \cdot (6-7)H_2O$, содалит $3(Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2) \cdot Na_2O \cdot 3H_2O$, гидрогранат $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 4H_2O$, две разновидности фазы содалитоподобного типа $\beta-3(Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2) \cdot 2NaAlO_2 \cdot 6H_2O$ и $\alpha-3(Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2) \cdot 2NaAlO_2 \cdot 6H_2O$, четырехкальциевый гидроалюминат $4CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, $AlOOH$ и гидронефелин $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 1,5H_2O$ (выделен только при $T=300$ °С).

Исследуя эту же систему несколько раньше в температурном интервале 200-300 °С, авторы [8,76,77] отметили роль CaO при выщелачивании белито-диаспоровых бокситов и влияние его на состав осадков. При отсутствии извести или при малом её количестве диоксид кремния связывается в алюмосиликат натрия по реакции 2.8.



Если же CaO вводится в сферу выщелачивания в избытке, то образуется алюмокальциевый гидросиликат по реакции 2.9.



При пониженной концентрации щелочи, повышенной концентрации оксида алюминия и молярном отношении $C:S=1$ в твердую фазу переходят гидроалюминаты кальция $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ и $4CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot 3H_2O$. При средних концентрациях Al_2O_3 и при мольных отношениях $C:S > 3$ равновесными твердыми фазами являются трехкальциевый гидроалюминат и трехкальциевый гидроалюмосиликат. При отношении $C:S < 3$ имеет место химическое взаимодействие между всеми компонентами системы с образованием сложных натрий-кальциевых алюмосиликатных соединений переменного состава. При низких концентрациях Al_2O_3 в высокомолекулярных алюминатных растворах термодинамическое сродство между CaO и SiO_2 значительно больше, чем между SiO_2 и Al_2O_3 , оксид алюминия безразличен к CaO и SiO_2 , поэтому в твердую фазу переходят соединения, не содержащие Al_2O_3 - натрий-кальциевые гидросиликаты и $Ca(OH)_2$ [8,10,76].

В работах [8,9] исследовалось взаимодействие в той же системе при концентрации оксида натрия от 20 до 40% и SiO_2 от 4 до 9% в интервале температур 160-300 °С. При

молекулярных отношениях оксидов $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=2:1$ и $\text{CaO}:\text{SiO}_2=1:1$ в системе обнаружены четыре твердые фазы: 1 - натриевокальциевый гидросиликат $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$; 2 - $\text{Ca}(\text{OH})_2$; 3 - натриевокальциевый гидроалюмосиликат $4\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$; 4 - твердые растворы состава $3\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{SiO}_2\cdot m\text{H}_2\text{O}$, относящиеся к системе $3\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}-3\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Увеличение дозировки CaO способствует разложению алюмосиликатов и позволяет при этом значительно снизить концентрацию поступающей на разложение щелочи: с 450 до 120-160 г/дм³ [96], причем наибольшее извлечение кремнезема в щелочно-алюминатный раствор происходит при $\text{C}:\text{S}=2$.

О.И. Шор и Л.И. Панкратовой построена диаграмма полей кристаллизации твердых фаз в системе при температуре 280 °С и молярном отношении $\text{C}:\text{S}=2$ [8]. На диаграмме полей кристаллизации наблюдается пять областей кристаллизации смешанных и мономинеральных фаз (рисунок 2.5).

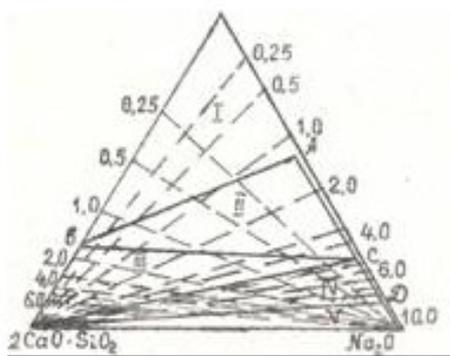
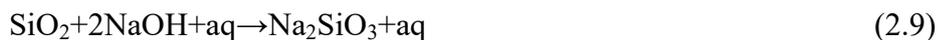


Рисунок 2.5 - Поля кристаллизации твердых фаз в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при 280°С [8]: 1-гидрогранат и белит; 2- гидрогранат; 3–гидрогранат и гидросиликат кальция; 4 - гидросиликат кальция; 5 – смешанные твердые фазы (преобладают $\text{Ca}(\text{OH})_2$, гидромоносиликат и натрикальциевый гидросиликат)

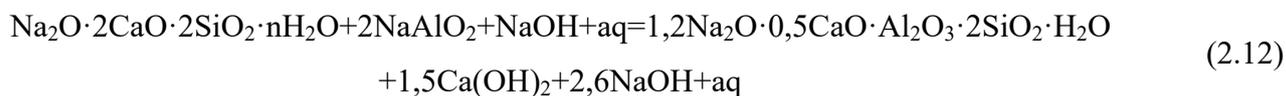
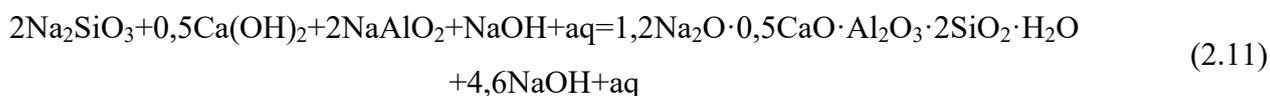
Детальное изучение взаимодействия в системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ позволило установить области кристаллизации натриевокальциевого гидросиликата и других соединений в этих системах. Показано, что $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в широком диапазоне температур и концентраций растворов по Na_2O в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ [8,76,77] и при сравнительно небольшой концентрации Al_2O_3 из растворов в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ [95,102].

В.Д. Пономарев [86], анализируя характер фазовых превращений, происходящих в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ в условиях гидрохимического способа переработки глинозёмного сырья при различных каустических модулях, считает, что наиболее устойчивой фазой, образующейся в системе при каустическом модуле 11 и выше, является натриево-

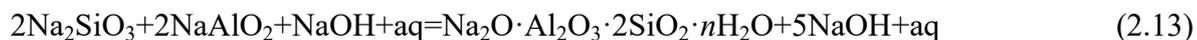
кальциевый гидросиликат. Химизм процесса может быть представлен схематически в виде реакций 2.9-2.10.



При снижении каустического модуля (ниже 11) наряду с натриево-кальциевым гидросиликатом начинает выпадать натриево-кальциевый алюмосиликат, состав которого можно представить в виде $1,2\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,5\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. С уменьшением каустического модуля количественное соотношение между двумя фазами в осадке, выпадающем за один и тот же промежуток времени, увеличивается в пользу натриево-кальциевого алюмосиликата [8,71]. Химизм процессов, протекающих в этой области ($\alpha_k = 11-8$) представлен реакциями 2.11-2.12.



В пределах величины каустического модуля от 6 до 8 взаимодействие в системе приводит к образованию натриево-кальциевого алюмосиликата и высокотемпературного натриевого гидроалюмосиликата [96]. Химизм процесса при каустических модулях ниже 6 в основном сводится к реакции 2.13.



При малых содержаниях глинозема в растворе взаимодействие растворенного кремнезема с оксидом кальция в системе идет по схеме (рисунок 2.5) и образования гидрогранатов так же, как и гидроалюмосиликатов, не происходит (реакция 2.14).



На рисунке 2.6 показаны области существования гидросиликатов кальция и гидрогранатов [8,9].

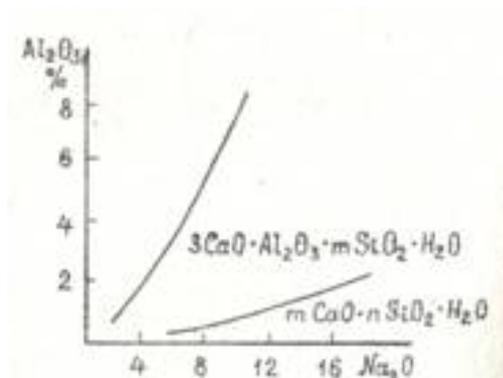


Рисунок 2.6 - Изотерма системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ при 98°C [8]

При введении углекислого газа в систему $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ с малым содержанием глинозёма в растворе образуются карбонат натрия и гидросиликаты кальция, при повышенных содержаниях CO_2 – карбонат кальция.

2.4 Анализ технологии «Calcification-Carbonization»

Одним из перспективных и наиболее экономически целесообразных направлений повышения извлечения глинозёма и снижения потерь щелочи является применение оксида кальция в гидрохимической технологии Байера. Развитием технологий, связанных с обработкой бокситов щелочным раствором с высокими добавками CaO и красных шламов известковым молоком с последующей карбонизацией полученного кека для получения гидрогранатового красного шлама, практически не содержащего в своем составе щелочь и глинозём, является способ «calcification-carbonization» [144-148]. На сегодняшний день, более 90% алюминиевых заводов используют способ Байера для получения глинозёма. В этом методе силикаты вступают в реакцию с щелочным раствором в процессе выщелачивания и образуют ГАСН, который известен как продукт обескремнивания. В основном ГАСН имеет следующий состав: $3(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2) \cdot \text{Na}_2\text{X} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где X – может быть представлен различными анионами, например: OH , CO_3 , SO_4 и другими. Они в свою очередь оказывают влияние на содержание щелочи в КШ [135-136,1444]. В связи с этим, представляет определенный интерес рассмотреть возможность увеличения μ_{Si} сырья с последующим воздействием добавок оксида кальция с целью повышения извлечения глинозёма и снижения потерь ценных компонентов со шламом.

Авторами [143,145] рассчитано, что потери щелочи составляют около 20% от полной стоимости получения глинозёма из бокситов, содержащих каолинит в районе 13-15%. Более того, извлечение щелочи и оксида алюминия из ГАСН важно не только для его переработки, но и является экономическим плюсом в производстве глинозёма, повышая комплексность переработки исходного сырья. Высокое содержание щелочи в шламе является основной причиной для его дальнейшего использования в промышленности.

Учеными из Китая [137-138,145-148] разработана технология «calcification-carbonization» состоящая из проведения обработки известковым молоком с последующей стадией карбонизации. Предложены схемы для переработки низкокачественных бокситов и красного шлама (рисунки 2.7-2.8).

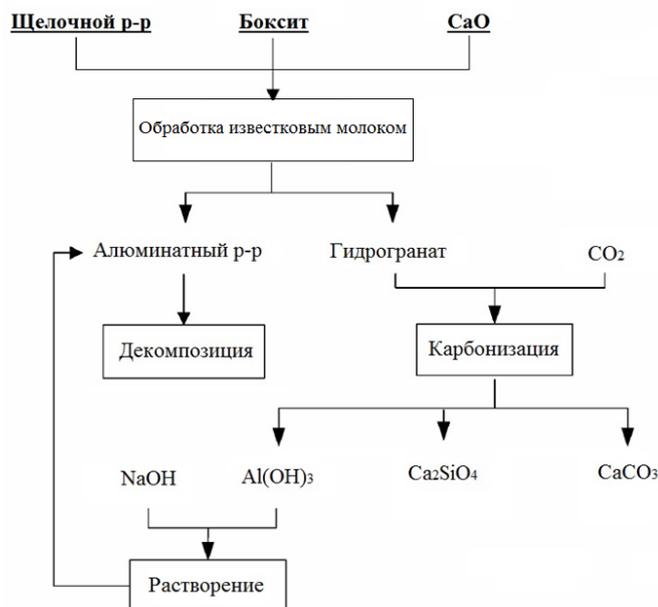


Рисунок 2.7 – Технологическая схема метода «calcification-carbonization» для переработки низкокачественных бокситов [137-138]

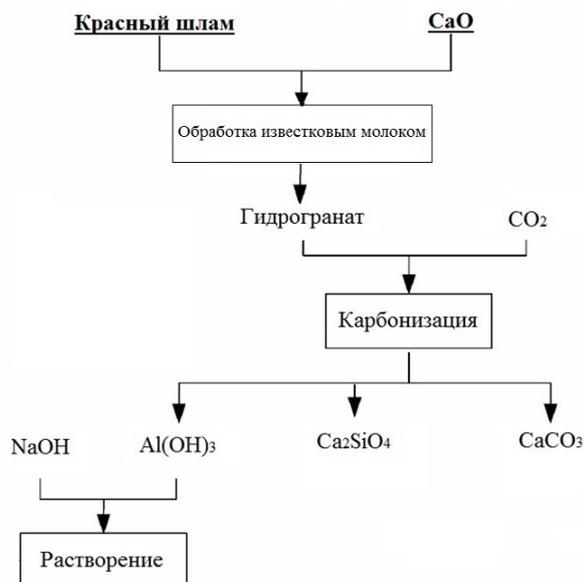


Рисунок 2.8 – Технологическая схема метода «calcification-carbonization» для переработки красного шлама [146-148]

Анализ литературы по данному вопросу позволил установить, что для переработки низкокачественных бокситов по способу «calcification-carbonization» на первой стадии обработки боксита известковым молоком совместно с щелочным раствором были определены следующие рациональные условия: температурный режим составляет 180 °С при отношении Ж:Т=3:1, $\text{CaO/SiO}_2=3:0,64$ моль/моль, $[\text{Na}_2\text{O}]=140$ г/дм³ и продолжительности, равной одному

часу [119-124]. Для диаспоровых бокситов авторами [137-139] рекомендуется проводить обработку при более высокой температуре – 240 °С и концентрации щелочи $[\text{Na}_2\text{O}]=240 \text{ г/дм}^3$.

Для вовлечения в переработку шлама на первой стадии проводилась обработка известковым молоком. Авторами [122-125,143,145-148] были определены наиболее рациональные технологические параметры: температура процесса находится в интервале 120-160 °С, Ж:Т=4:1, $\text{CaO/SiO}_2=1,5-4,69:1$ моль/моль, время обработки 60-90 минут. Стадию карбонизации как для боксита, так и для красного шлама рекомендуется проводить в 5 стадий при следующих параметрах: давлений CO_2 равным 0,5-1,2 МПа, температурном диапазоне 80-120 °С, Ж:Т=10:1, для карбонизации используется технический углекислый газ чистотой 99,9%, продолжительность одного цикла обработки составляет 1-2 часа в зависимости от выбранных условий. Полученные авторами [137-143] результаты показывают, что при применении данной технологии на стадии обработки известковым молоком возможно получить гидрогранаты кальция, а на стадии карбонизации произвести разложение гидрогранатового красного шлама с получением конечных продуктов в виде гидроксида алюминия, силиката кальция и карбоната кальция. Для доизвлечения глинозёма далее проводится выщелачивание в реакторе с мешалкой при $[\text{NaOH}]=100 \text{ г/дм}^3$, Ж:Т=5-10:1, $T=60-90 \text{ °С}$ и продолжительности 120 минут. После 5 циклов карбонизации разложенного гидрогранатового красного шлама достигается 77% извлечение глинозёма. Основной проблемой, по мнению авторов, является низкое извлечение глинозёма из красного шлама, однако, образующийся в данной технологии гидрогранатовый красный шлам практически не содержит щелочи, что позволяет его направлять на дальнейшую переработку или использовать напрямую в различных отраслях промышленности (чёрная металлургия, строительство – производство цемента, производство сорбентов и т.д.).

2.5 Технология «Термохимия-Байер» применительно к высококремнистым бокситам отечественных месторождений

Термохимическая активации высококремнистых бокситов, изучаемая в Горном университете, включает в себя стадии: обжига, обескремнивания, выщелачивания бокситового концентрата с целью улучшения технологического процесса, возможно применение добавки оксида кальция на различных стадиях [32-35,38].

Из ранее выполненных исследований и заводской практики глинозёмного производства [32-35,85,89] хорошо известно, что в процессе переработки бокситов и других алюминий содержащих материалов существенное значение имеют такие физико-химические параметры как: химический и минералогический составы, крупность материала, наличие примесей, кремниевый модуль исходного сырья, внесение добавок. Известно, что с увеличением

кремниевого модуля боксита происходит рост теоретического извлечения Al_2O_3 из бокситов (рисунок 2.9) согласно формуле 2.15:

$$\eta = \frac{Al_2O_3(Б) - Al_2O_3(КШ)}{Al_2O_3(Б)} = \frac{\mu_{Si} - 1}{\mu_{Si}} \quad (2.15)$$

где η – теоретически возможное извлечение глинозёма, %;

$Al_2O_3(Б)$ – содержание оксида алюминия в боксите, %;

$Al_2O_3(КШ)$ – содержание оксида алюминия в красном шламе, %;

μ_{Si} – кремниевый модуль.

Важным моментом является то, что указанная формула справедлива при условии связывания SiO_2 в составе минералов боксита в ГАСН состава $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1,7SiO_2 \cdot nH_2O$.

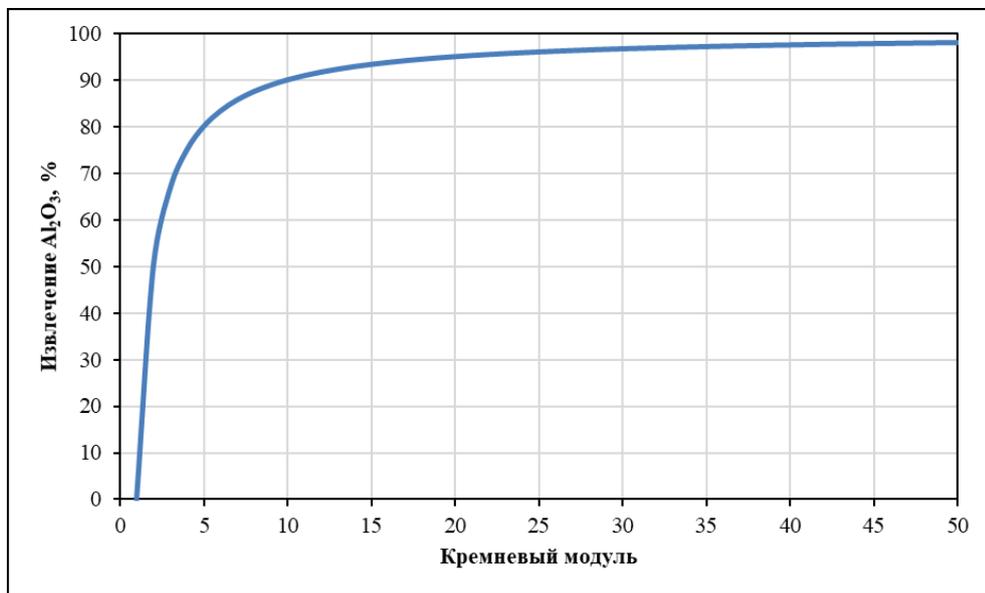


Рисунок 2.9 – Зависимость извлечения глинозёма от кремниевого модуля сырья

Из графической зависимости следует вывод, что рост теоретического извлечения Al_2O_3 при увеличении кремниевого модуля происходит нелинейно и в районе 10-20 единиц приращения извлечения практически не происходит. В виду того, что бокситы низкого качества имеют кремниевый модуль 2-3 единицы, то имеет смысл проводить их обогащение термохимическим путём для повышения качества бокситового концентрата с целью дальнейшей гидрохимической переработки вместо использования более энергозатратной и экологически вредной ветви спекания.

Учитывая, что мировые запасы бокситов высокого качества весьма ограничены и производство глинозёма ориентировано на использование низкокачественного сырья, то это напрямую оказывает влияние на количество отходов – красных шламов, количество которых

возрастает с ухудшением качества бокситов (рисунок 2.10), выход шлама от величины кремниевого модуля рассчитывается по формуле 2.16.

$$m_{\text{КШ}} = 100 - \frac{Al_2O_3(\text{Б}) \cdot (\mu_{Si} - 1)}{\mu_{Si}} + \frac{M(Na_2O + 2H_2O)}{M(SiO_2)} \cdot \frac{Al_2O_3(\text{Б})}{\mu_{Si}} \quad (2.16)$$

$$= 100 + \frac{Al_2O_3(\text{Б})}{\mu_{Si}} \cdot (2,63 - \mu_{Si})$$

где $m_{\text{КШ}}$ – масса красного шламаобразующегося в процессе переработки бокситового сырья, отнесенная к массе исходного боксита, %;

$M(SiO_2)$ – молярная масса диоксида кремния, г/моль;

$M(Na_2O + 2H_2O)$ – молярная масса оксида натрия и воды, г/моль.

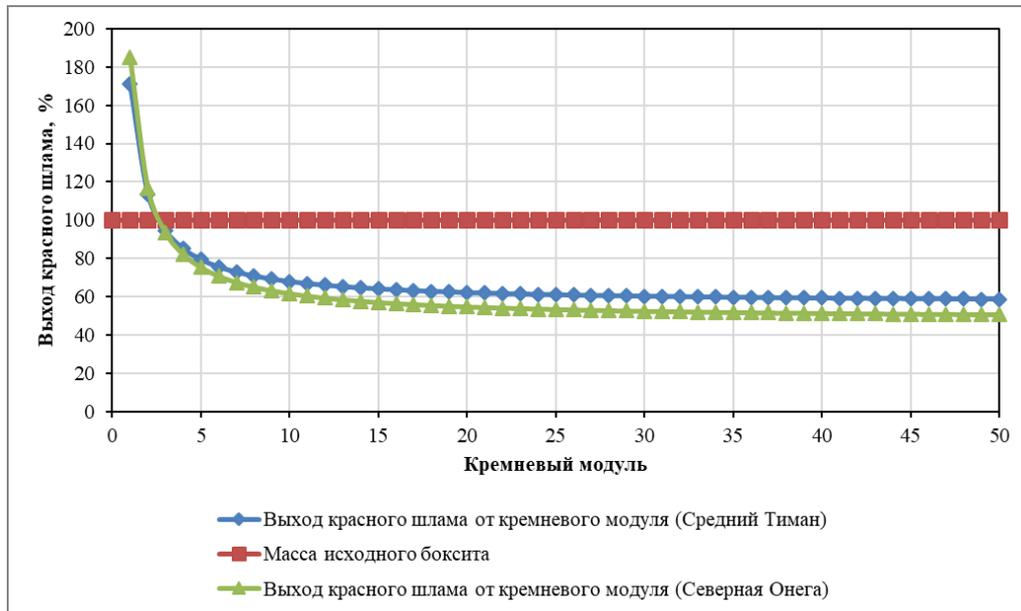


Рисунок 2.10 – Зависимость выхода красного шлама от кремниевого модуля исходного сырья и сравнение с массой исходного боксита

Разница в количестве красного шлама и массы исходного боксита проявляется наиболее ярко при первых десяти единицах кремниевого модуля, что соответствует оценке низкокачественного сырья. При кремниевом модуле более 5 единиц происходит незначительное расхождение количества образующегося шлама и расходуемого боксита, что напрямую зависит от содержания глинозёма, 43,61 масс. % для месторождений Среднего Тимана и 52,17 масс. % для Северной Онеги. Исходя из вышеописанного, было принято решение провести исследования возможности применения технологии «Термохимия-Байер» применительно к отечественным месторождениям глинозём содержащего сырья.

2.6 Методика проведения экспериментальных исследований

При переработке бокситов или бокситовых концентратов по гидрометаллургическому способу Карла Байера диоксид кремния связывается в ГАСН, унося с собой щелочь и глинозём в красный шлам [16,24,86]. Степень недоизвлечения этих компонентов напрямую связана с величиной кремневого модуля.

В Горном университете была разработана технология [38], позволяющая снизить потери ценных компонентов с красным шламом. Согласно предложенному способу, предлагается проводить процесс автоклавного выщелачивания бокситового концентрата совместно с оксидом кальция и последующим доизвлечением оксидов алюминия и натрия из отходов глинозёмной промышленности.

Были проведены исследования, направленные на улучшение технико-экономических параметров технологии «Термохимия-Байер», за счёт применения оксида кальция на различных переделах и снижения энергоёмкости рассматриваемого способа путём анализа различных видов топлив, применительно к термической активации боксита и обжига известняка. Для достижения поставленных целей необходимо было провести исследование влияния CaO на термохимическое обогащение низкокачественного алюминий содержащего сырья. Физическое моделирование операций термохимического обогащения высококремнистых бокситов (обжиг, обескремнивание щелочным раствором), выщелачивания с/без добавкой CaO, фильтрации и промывки красного шлама, его последующего выщелачивания, а также проведение технологического и аналитического контроля на всех этапах выполнялось в соответствии с общей технологической схемой (рисунок 2.11).



Рисунок 2.11 – Технологическая схема термохимического обогащения алюминий содержащего сырья по технологии «Термохимия-Байер»

На первом этапе исходный боксит подвергался ситовому, химическому и минералогическому анализу. Для отбора проб, идущих на анализ, применялся метод квартования. После разделения на фракции, каждая из них подвергалась химическому и фазовому анализу. Затем определялась оптимальная фракция с точки зрения последующей технологии и технологических параметров. Более крупные частицы отправлялись на измельчение. Далее проводился обжиг измельченного боксита. На данном этапе схема разделяется на две ветви.

В первой ветви проводился обжиг боксита, обескремнивание огарков щелочным раствором, фильтрация полученной пульпы, анализ жидкой и твердой фазы, выщелачивание по способу Байера с добавлением CaO , фильтрации варёной пульпы и анализа твердой и жидкой фазы.

Во второй ветви обжиг боксита проводился с добавлением CaCO_3 , затем огарок подвергался обескремниванию с последующим разделением пульпы и осуществлением анализа полученных продуктов, как в первом варианте, далее проводилось выщелачивание по способу Байера.

Вначале отбиралась средняя проба боксита методом квартования согласно ГОСТ 8735-88. Схематичное представление квартования пробы представлено на рисунке 2.12.

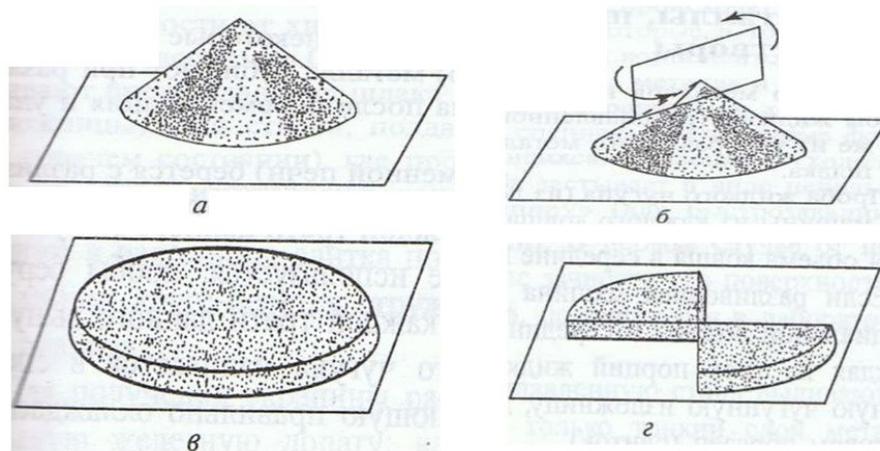


Рисунок 2.12 – Схема квартования средней пробы: а) перемешанная куча; б) расплющивание кучи; в) расплющенная куча; г) куча, разделенная на сектора

Для проведения операции квартования пробы исходный материал перемешивают, полученный конус разравнивают и делят на четыре части взаимно перпендикулярными линиями, проходящими через центр круга. Затем два сектора (части) берут в пробу. Таким образом, сокращают исходную пробу в несколько раз. Отобранная усредненная проба направлялась на определение химического и фазового анализов с использованием методов рентгеновской флуоресценции (далее - XRF) и рентгеновской дифракции (далее - XRD). В качестве оборудования для анализа использовали: последовательный

рентгенофлуоресцентный спектрометр фирмы «Shimadzu» XRF-1800 и рентгеновский дифрактометр такой же фирмы, модели XRD-7000, центра коллективного пользования Горного университета (рисунок 2.13).



Рисунок 2.13 – Оборудование для определения химического и фазового составов: а) XRF-1800; б) XRD-7000

Измельчение проб проводилось с помощью лабораторного виброистирателя, производства НПК «Механобр-Техника», внешний вид которого приведен на рисунке 2.14.

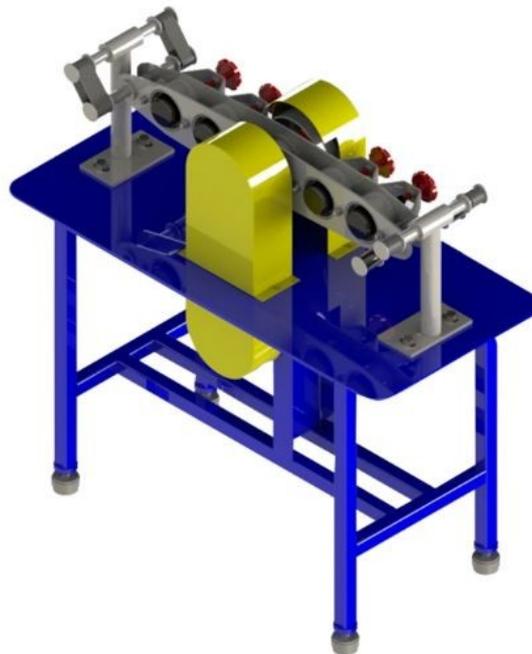


Рисунок 2.14 – Лабораторный виброистиратель

Для определения крупности использовались лабораторные сита производства группы компании «Экрос» (рисунок 2.15), изготовленные в соответствии с ТУ 3618-001-39436682-98 и применяемые в сочетании с виброприводом ВП-30 (рисунок 2.16) производства ООО «Вибротехника».



Рисунок 2.15 – Лабораторные сита



Рисунок 2.16 – Вибропривод ВП-30

Фракция (-0,5) мм подвергалась дополнительному анализу при помощи лазерного анализатора частиц «Микросайзер 201С» (рисунок 2.17), позволяющего проводить измерения линейных размеров частиц в диапазоне 0,2-600 мкм.



Рисунок 2.17 - Лазерный анализатор частиц «Микросайзер 201С»

Знание гранулометрического состава имеет большое значение для гетерогенных пиро- и гидрометаллургических процессов. При спекании/обжиге он в значительной степени определяет скорость взаимодействия между компонентами сырьевой смеси, а при обработке растворами, за счет изменения величины контакта между фазами, возрастает скорость протекания реакций.

Определение активности оксида кальция проводилось титрованием растворенной навески оксида кальция в дистиллированной воде 0,1 N HCl по реакциям 2.17-2.18.



Для этого брали навеску оксида кальция массой менее 0,056 г (менее 0,001 моль по оксиду кальция, для снижения расхода реактивов), растворяли ее в воде и добавляли индикатор – фенолфталеин, затем проводили титрование 0,1 N HCl до изменения окраски раствора (от

ярко малинового до бесцветного). По расходу кислоты определяли активность оксида кальция, для этого применяли формулу 2.19:

$$\text{Активность (CaO)} = \frac{V(\text{HCl})_{\text{титранта}}}{V(\text{HCl})_{\text{по реакции}}} \cdot 100, \% \quad (2.19)$$

где $V(\text{HCl})_{\text{титранта}}$ – объем израсходованной кислоты при титровании, см^3 ;

$V(\text{HCl})_{\text{по реакции}}$ – расчётный объем кислоты, необходимый для нейтрализации навески оксида кальция, см^3 .

По реакциям 2.17-2.18 для нейтрализации щелочи кислотой необходимо на 0,056 г CaO взять 20 см^3 0,1 N HCl. Зная массу навески для определения активности, через пропорцию можно вычислить объем кислоты, необходимой для нейтрализации всей щелочи, т.е. при активности 100%. При определении активности оксида кальция из реактива марки ЧДА активность составляет примерно 81%, проведение обжига при 890 °C в течении 30 минут позволяет повысить активность оксида кальция до 95%.

Обжиг материалов (боксита и оксида кальция) проводили в лабораторной муфельной печи «Тулячка-10У», снабженной цифровым управлением, что позволяло автоматически поддерживать заданный температурный режим и достигать значения до 1150 °C (рисунок 2.18).

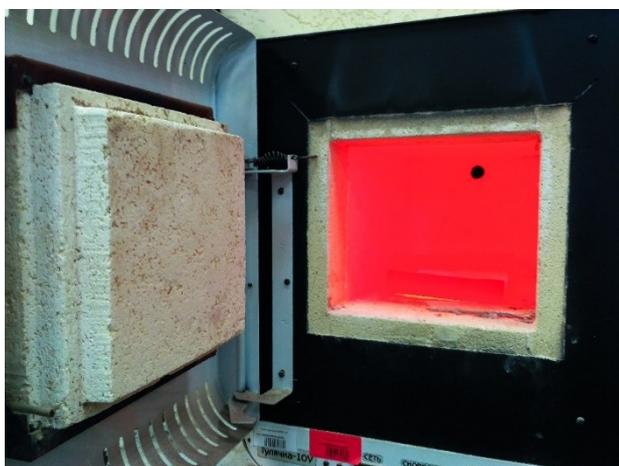


Рисунок 2.18 – Лабораторная муфельная печь

Для равномерного прогрева исследуемый материал загружался тонким слоем на никелевый поддон, который помещался в холодную печь, затем проводился нагрев до заданной температуры, после необходимой выдержки, поддон извлекался и охлаждался на воздухе до комнатной температуры. Поддон из никеля использовался для предотвращения загрязнения обжигаемого материала соединениями железа. Скорость нагрева до 600 °C составляла 10 °C/мин, при нагреве до более высокой температуры скорость снижалась до 5 °C/мин. Отклонение от заданной программой температуры составляет менее 0,2%.

Обескремнивание (щелочная обработка) огарка проводилась при атмосферном давлении с применением системы параллельного синтеза «Auto-Mate II HEL» (рисунок 2.19).

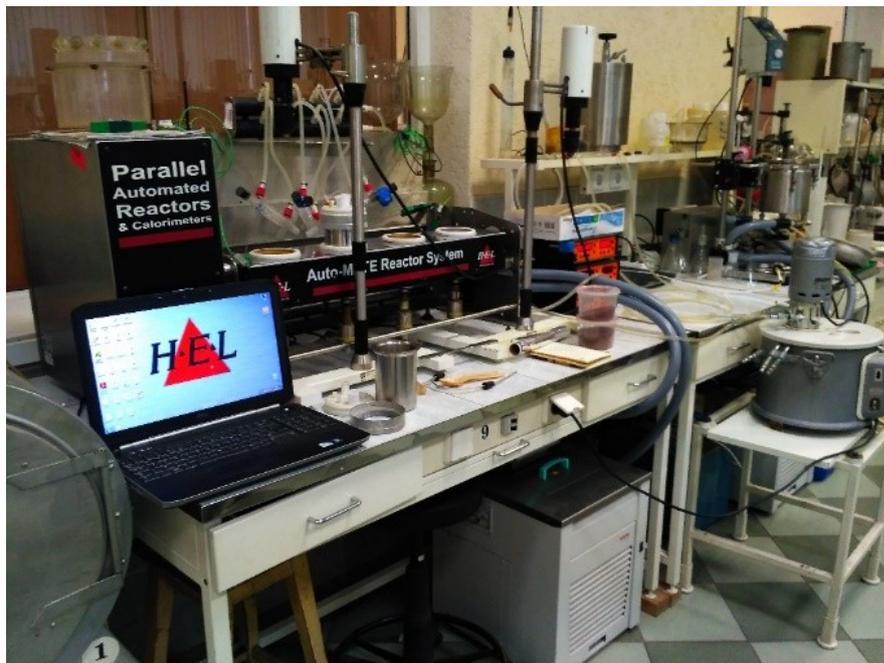


Рисунок 2.19 – Внешний вид «Auto-Mate II HEL»

Данная модель обладает четырьмя стальными реакторами, объем каждого реактора составляет $0,5 \text{ дм}^3$. Она способна стабильно работать в диапазоне температур от 20 до 160 °С. Крышки для реакторов изготовлены из фторопласта и снабжены обратными холодильниками для устранения испарения жидкой фазы. Также на крышке имеются технологические отверстия для ввода термоэлектрического преобразователя (ТЭП), внешнего перемешивающего устройства, рН/ОВП-метра и технический люк для загрузки материала и отбора проб. Возможно проведение четырех параллельных экспериментов с различными параметрами. «Auto-Mate II» оснащена магнитным приводом, позволяющим проводить перемешивание с заданным числом оборотов в диапазоне 250÷1500 об/мин, что было использовано в подборе гидродинамического режима работы реактора, исходя из центробежного критерия Рейнольдса, который может быть найден из экспериментального корреляционного соотношения. Для поддержания необходимого температурного режима каждый реактор обеспечен электронагревательным элементом с возможностью подключения охлаждающей рубашки, подключенной к криостату JulaboFP50 (рисунок 2.20).



Рисунок 2.20 – Криостат JulaboFP50

В качестве хладоносителя выступает масло. Рабочий диапазон температур $(-50) \div 200$ °С. Точность поддержания заданной температуры составляет $\pm 0,01$ °С.

Для обескремнивания твёрдой фазы готовились щелочные растворы с $\text{Na}_2\text{O}_k = 150$ г/дм³, температура которых варьировалась от 25 °С до 95 °С и соотношение жидкой к твёрдой фазе (Ж:Т) составляло от 10:1 и до, в ограниченной серии, более 100:1.

При исследовании кинетики процесса в определенные моменты времени производился отбор проб при помощи пробоотборника с тонкостенной трубкой из нержавеющей стали и кюветы из фторопласта, в которой создавалось разрежение при помощи резиновой груши. Схема пробоотборника приведена на рисунке 2.21.

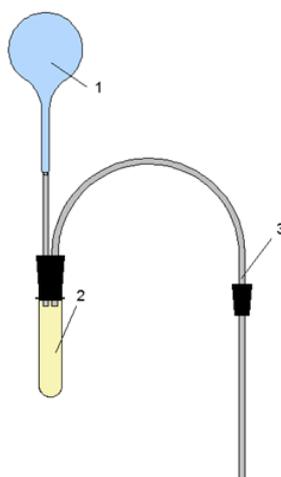


Рисунок 2.21 – Схема пробоотборника: 1 – лабораторная груша, 2 – кювета из фторопласта, 3 – трубка из нержавеющей стали

После наполнения кюветы пульпой, отобранной из реактора, она помещалась в высокоскоростную центрифугу «High Speed Centrifuge type 310» изготовителя «Mechanika

Preszyjna» (Польша), позволяющую за короткий период времени отделить в кювете твёрдую от жидкой фазы и осуществить, при необходимости, отмывку декантацией твёрдой фазы. Внешний вид приведен на рисунке 2.22.



Рисунок 2.22 – Центрифуга «High Speed Centrifuge type 310» (Mechanika Preszyjna)

Исследования при повышенной температуре проводились в автоклавных условиях на установке, созданной Ерёмным Н.И., внешний вид которой приведен на рисунке 2.23.



Рисунок 2.23 – Установка для автоклавного выщелачивания

Сушильный шкаф, позволяющий поддерживать температуру до 300 °С, был снабжен вращающимися крестовинами, на которые закреплялись автоклавы объемом 75 см³ и 215 см³. Схема подключения автоклавной установки к системе поддержания и контроля температурного режима приведена на рисунке 2.24.

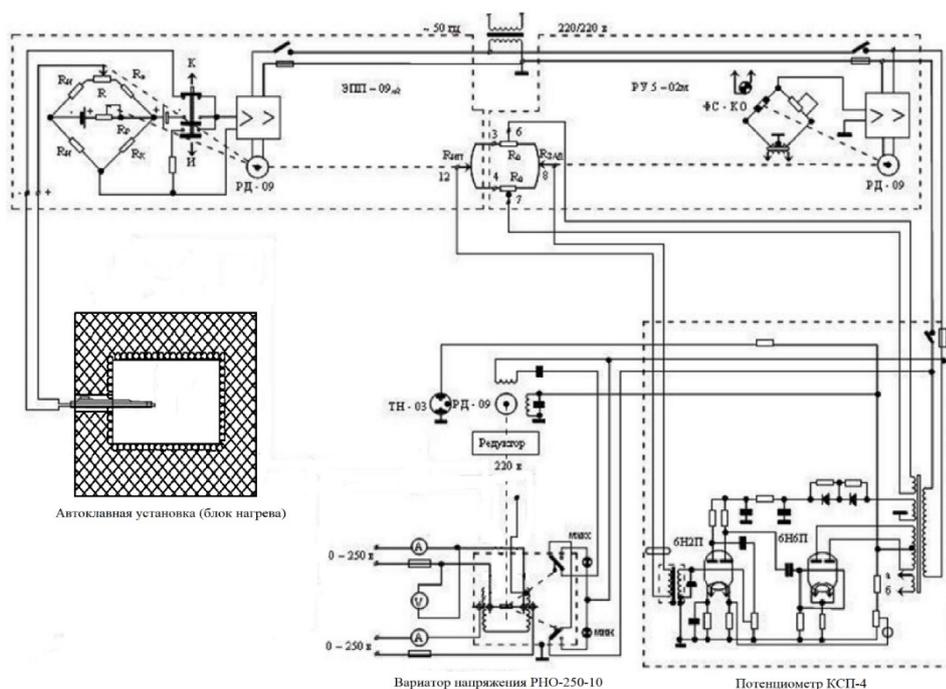


Рисунок 2.24 – Схема подключения автоклавной установки к системе поддержания и контроля температурного режима

Асинхронный короткозамкнутый электродвигатель подключался к трехфазной линии 220 В. Посредством электронного потенциометра КСП-4 проводилось фиксирование скорости нагрева и показания рабочей температуры. Напряжение и сила тока на входе в установку контролировалась вольтметром и амперметром. Подготовленные лабораторные автоклавы фиксировались на крестовине, которая закреплялась на валу, подключенному через редуктор к электродвигателю. Скорость нагрева воздушного термостата варьировалась при помощи программного регулятора, приведенного выше (рисунок 2.24).

Определение времени нагрева и достижения рабочей температуры внутри лабораторного автоклава проводилось следующим образом: в пустой автоклав через специальное отверстие в крышке вносился ТЭП, соединённый с электронным потенциометром (марки КСП-4). После этого автоклав крепился на крестовине внутри воздушного термостата, далее производился нагрев, параллельно велась запись показаний зависимости температуры внутри автоклава от времени нагрева (рисунок 2.25), что позволило установить временной интервал нагрева до заданной температуры, после которого включалось перемешивание.

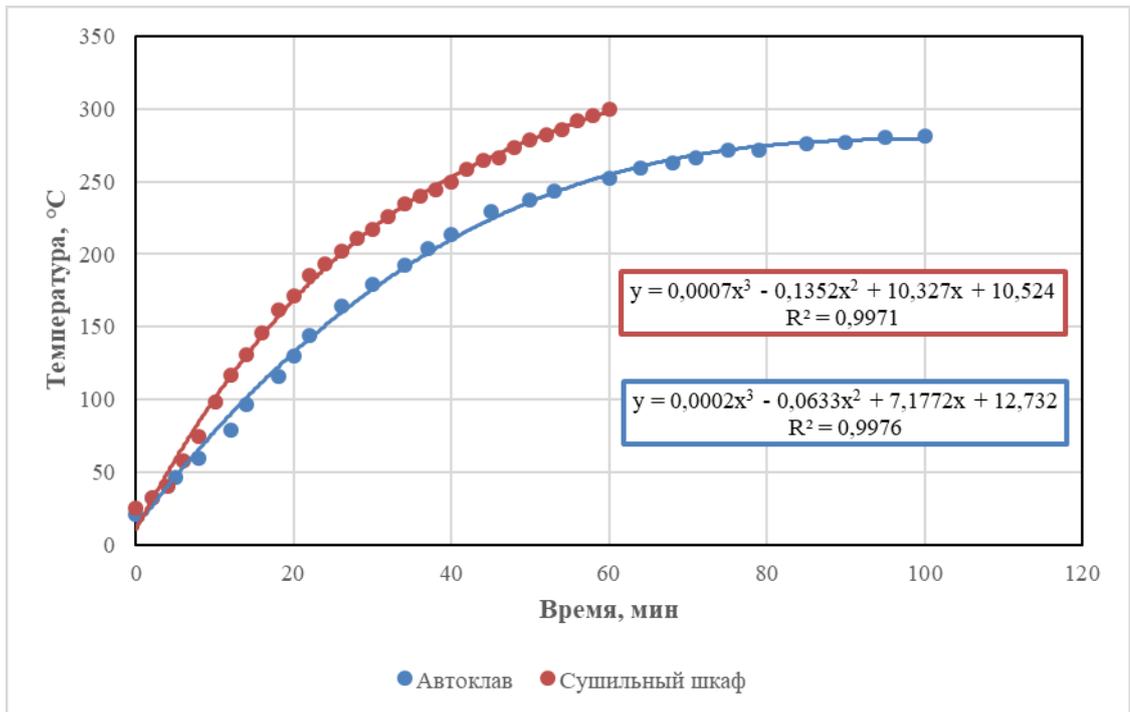


Рисунок 2.25 – Кривая нагрева внутренней стенки автоклава и сушильного шкафа

Подготовка к проведению эксперимента заключалась в приготовлении алюминатного раствора, навесок исследуемого материала, заливки свинцовых прокладок для осуществления герметичности автоклавов. На рисунке 2.26 показан автоклав после заливки свинцовой прокладки.



Рисунок 2.26 – Автоклав с прокладкой из свинца

Крестовина для автоклавов с меньшим объемом позволяет за один эксперимент получить 12 независимых точек из расчёта один автоклав – одна точка. Автоклавы большого объема - 215 см³ - могут загружаться в крестовину (рисунок 2.26) в количестве 6 единиц. Рабочий температурный диапазон составляет 20-300 °С. Для автоклавов объемом 75 см³ использовались прокладки из фторопласта. Загрузка автоклавов, изготовленных из нержавеющей стали, проводилась на 2/3 своего объёма.

После загрузки автоклавов в крестовину и помещении последней в установку, дополнительно в установку помещался один автоклав (рисунок 2.27), который стоит на эмалированном поддоне. В последствие он извлекался из установки при достижении рабочей температуры в автоклавах, с целью получения информации о первой экспериментальной точке в начальный момент времени и нивелировании нагрева содержимого в автоклаве.



Рисунок 2.27 – Установка автоклавов в крестовину

Затем включался электродвигатель для осуществления вращения крестовины и перемешивания содержимого автоклавов «через голову». Для лучшего перемешивания внутри автоклава помещался стальной шар диаметром 10 мм для больших автоклавов и 4 мм для меньшего объема. В заданный временной отрезок перемешивание останавливалось и извлекался один автоклав из крестовины, который помещался в охлаждающую рубашку, заполненную водой, для осуществления закалки автоклавов с целью охлаждения содержимого автоклава и проведения дальнейших операций. После того как был извлечен автоклав, вновь включалось перемешивание и операции повторялись для каждой экспериментальной точки. Из охлажденного автоклава отбиралась пульпа в полиэтиленовую кювету центрифуги. После разделения фаз проводился отбор аликвоты для анализа жидкой составляющей. Оставшаяся пульпа подвергалась фильтрации и промывке горячей водой на воронке Бюхнера и колбе Бунзена (рисунок 2.28).



Рисунок 2.28 – Внешний вид установки для разделения пульпы под разряжением

Разряжение в колбе Бунзена создавалось при помощи вакуумного мембранного насоса (рисунок 2.29) через буферную емкость – ловушку, для сглаживания работы объемного насоса и во избежание попадания фильтрата в корпус насоса.

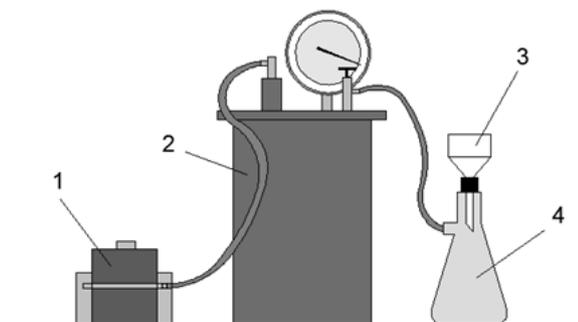


Рисунок 2.29 – Схема установка для фильтрования пульпы: 1 – вакуумный насос, 2 – буферная емкость, 3 – воронка Бюхнера, 4 – колба Бунзена

После разделения осадок подвергался промывке дистиллированной водой в 10 кратном объеме для отмывки щелочи от твердого продукта выщелачивания. Полученная твёрдая фаза направлялась на сушку в сушильный шкаф (рисунок 2.30), температура сушки составляла 105 °С. Сушку проводили до окончания изменения массы исследуемого образца.



Рисунок 2.30 – Лабораторный сушильный шкаф

Продолжительность сушки зависела от влажности материала, которая определялась при помощи электронного анализатора влажности МОС-120Н фирмы Shimadzu (рисунок 2.31), работающего на основе измерения изменения массы образца.



Рисунок 2.31 – Электронный анализатор влажности МОС-120Н

Данный прибор позволяет определять влажность исследуемой пробы путём нагрева образца до 120 °С и выдерживания в течении нескольких минут для получения данных об изменении массы навески. После измерения прибор выдает значение влажности с точностью до 0,01%. Минимальная навеска для определения влажности – 1 г.

После окончания сушки проводилась подготовка пробы для проведения XRF и XRD анализов путём истирания исследуемого образца в агатовой ступке до получения однородного порошка, из которого при помощи гидравлического прессы ПЛГ-20 фирмы «LabTools» готовились брикеты (таблетки).

Жидкая фаза тоже подвергалась анализу. Проводилось определение содержания оксидов алюминия и натрия путём прямого и обратного титрования.

Анализ на SiO₂ осуществлялся при помощи лабораторного спектрофотометра путём определения оптической плотности раствора. Методика определения содержания каустической щелочи отличается от анализа общей тем, что сначала происходит осаждение CO₃²⁻ и SO₄²⁻ ионов. При титровании 0,1N HCl, в присутствии индикатора - фенолфталеина, происходит нейтрализация щелочи и изменение окраски раствора из малинового в бесцветны. Концентрация щелочи рассчитывается по формуле 2.20.

$$[Na_2O] = \frac{V \cdot T \cdot W \cdot 10^3}{a \cdot b_1} \quad (2.20)$$

где [Na₂O] –концентрация щелочи в исследуемом растворе, г/дм³;

V – объем титранта, израсходованного в процессе анализа, см³;

T – титр щелочи по соляной кислоте, равный 3,1·10⁻³ г/см³;

W – объем мерной колбы для разбавления, см^3 ;

a – аликвота исходного раствора для анализа, см^3 ;

b_1 – аликвота, идущая на анализ, после разбавления, см^3 .

Анализ на содержания Al_2O_3 в растворе проводился с использованием метода обратного комплексонометрического титрования. Для этого к исследуемому раствору добавлялся избыток трилона Б, необходимый для связывания оксида алюминия в комплекс, затем добавляли индикатор - ксиленоловый оранжевый, далее вносили несколько капель HCl 1:1 для нейтрализации щелочной среды и только после этого проводили титрование азотнокислым цинком избытка трилона Б. Расчёт концентрации глинозёма идет согласно формуле 2.21.

$$[\text{Al}_2\text{O}_3] = \frac{(V_{\text{тр.Б}} - k \cdot V) \cdot T \cdot W \cdot 10^3}{a \cdot b_2} \quad (2.21)$$

где $[\text{Al}_2\text{O}_3]$ - концентрация глинозёма в исследуемом растворе, г/дм^3 ;

$V_{\text{тр.Б}}$ - объем трилона Б, используемого для анализа, см^3 ;

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

V – объём титранта, см^3 ;

T – титр оксида алюминия по азотнокислomu цинку, равный $2,55 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$;

W - объем мерной колбы для разбавления, см^3 ;

a – аликвота исходного раствора, взятая на анализ, см^3 ;

b_2 – аликвота после разведения, идущая на анализ, см^3 .

Суть спектрофотометрического метода заключается в образовании кремнемолибденовой кислоты с её последующим восстановлением аскорбиновой кислотой, при этом изменяется окраска раствора с прозрачной до синей. Интенсивность окрашивания определялась при помощи спектрофотометра ПЭ-5300ВИ (рисунок 2.32), длина волны составляла $\lambda=815 \text{ нм}$.



Рисунок 2.32 – Спектрофотометр ПЭ-5300ВИ

Перед определением SiO_2 в растворе проводилось построение калибровочного графика для используемого спектрофотометра. Для построения использовались растворы с известной концентрацией, полученные разбавлением ГСО 8934-2008 фирмы «Экрос». Подготовка растворов для определения концентрации диоксида кремния приведена на рисунке 2.33.



Рисунок 2.33 – Подготовка растворов для определения SiO_2 при помощи спектрофотометра

Принцип построения калибровочной кривой заключался в отборе 1 см^3 стандарта ($C=1 \text{ г/дм}^3$) и разведении его в колбе на 100 см^3 . В результате было получено 100 см^3 раствора с $C(\text{SiO}_2)=0,01 \text{ г/дм}^3$. Затем мерными пипетками отбирались аликвоты 10 см^3 , 15 см^3 , 20 см^3 , 25 см^3 и оставалась аликвота 30 см^3 в исходной колбе. Далее отобранные аликвоты доводились дистиллированной водой в мерной колбе объемом 100 см^3 до метки. В приготовленных растворах получались концентрации диоксида кремния, равные $0,001$; $0,0015$; $0,002$; $0,0025$; $0,003 \text{ г/дм}^3$. Перед замером было проведено измерение максимального значения оптической плотности спектрофотометра, которое оказалось равным 3 (помещалась черная пластина в место для замера). Раствор средней концентрации ($0,002 \text{ г/дм}^3$) подвергался измерению на всём диапазоне длин волн. В результате был установлен пик на 815 нм с максимальным поглощением. Данная длина волны использовалась при определении содержания диоксида кремния в исследуемых растворах. Полученная калибровочная кривая (рисунок 2.34), построенная по экспериментальным точкам, подвергалась анализу с целью расчета тангенса угла наклона.

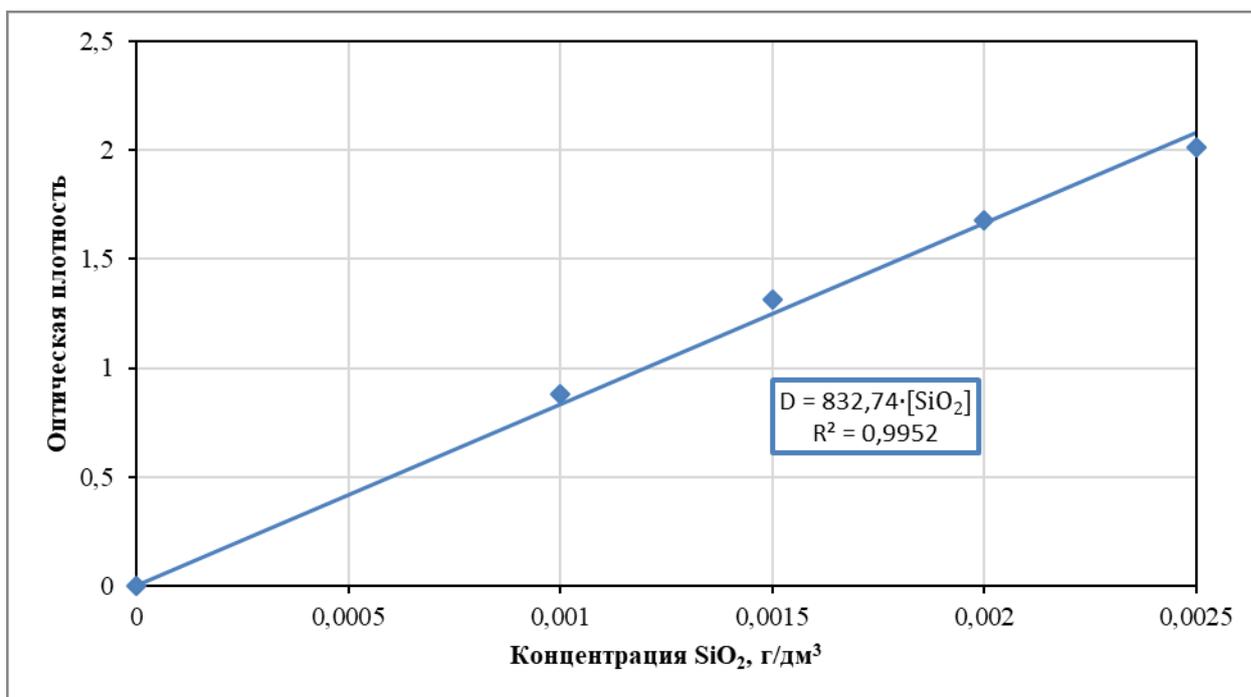


Рисунок 2.34 – Калибровочная кривая для спектрофотометра ПЭ-5300В

Для расчёта концентрации диоксида кремния в растворе использовалась формула 2.22.

$$[SiO_2] = \frac{D \cdot \operatorname{tg} \alpha \cdot W \cdot 10^3}{a \cdot b_3} \quad (2.22)$$

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

D – средняя оптическая плотность, взятая из калибровочного графика;

$\operatorname{tg} \alpha$ – тангенс угла наклона на калибровочной кривой (отношение концентрации диоксида кремния к оптической плотности);

W – объем мерной колбы для разбавления, см³;

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

b_2 – аликвота после разведения, идущая на анализ, см³.

Выбор необходимой аликвоты для проведения анализов производился, исходя из решения системы уравнений 2.23, где произведения аликвот ($a \cdot b_i$) представлены как:

$$\begin{cases} a \cdot b_1 = \frac{31 \cdot W}{[Na_2O]} \\ a \cdot b_2 = \frac{1,25 \cdot W}{[Al_2O_3]} \\ a \cdot b_3 = \frac{D_{cp} \cdot \operatorname{tg} \alpha \cdot W \cdot 10^3}{[SiO_2]} \end{cases} \quad (2.23)$$

где a – аликвота исходного раствора, см³;

b_i – аликвота после разведения на i -тый компонент, см³;

W – объем мерной колбы, см³;

D_{cp} – среднее значение оптической плотности, $tg\alpha$ – тангенс угла наклона; $[Na_2O] \cdot [Al_2O_3]$ и $[SiO_2]$ – предполагаемые концентрации оксидов, г/дм³.

Таким образом, варьируя ожидаемыми концентрациями анализируемых компонентов и отобрав одну аликвоту исходного раствора, можно проанализировать раствор на содержание оксидов алюминия, натрия, кремния.

В виду ограниченного объема кюветы центрифуги, количества жидкой фазы в автоклаве для проведения анализа и сокращения расхода реактивов, рациональным объёмом аликвоты исходного раствора был объем, равный 5 см³, а аликвота после разведения составляла 10 см³ для установления расхода титранта 10 см³. Разбавление аликвоты крепкого исходного раствора осуществлялось в мерной колбе объемом 250 см³, путём добавления дистиллированной воды до метки. Далее из разбавленного раствора отбиралась аликвота объемом 10 см³, которая в последствии шла на анализ. Данные аликвоты применялись для определения содержания оксидов алюминия, натрия и кремния в растворах.

Для проведения анализа низкоконцентрированных кремнещелочных алюминатных растворов использовалась методика, описанная выше. Однако, при концентрациях Al_2O_3 , близких к нулю, невозможно провести титрование по стандартным методикам, т.к. изменение цвета окраски индикатора происходило даже от одной капли титранта. В результате была разработана собственная методика по разбавлению исходных растворов в 10 раз, при одновременном пересчете титра Al_2O_3 по азотнокислородному цинку. При определении концентрации щелочи разбавления растворов и пересчета титра по соляной кислоте не требовалось. Определение содержания SiO_2 в растворе на спектрофотометре также не требовало внесения изменений.

Экспериментальные исследования проводили в соответствии с отработанной отраслевой методикой, применяемой для оценки химического извлечения отдельных компонентов алюминий содержащего сырья, адаптированной под конкретные задачи проводимого исследования.

2.7 Выводы по второй главе

1. Проведен анализ многокомпонентных систем, включающих в себя Na_2O , CaO , Al_2O_3 , SiO_2 и H_2O . Выявлены границы существования гидрогранатов кальция;
2. Рассмотрены технологии «Термохимия-Байер» и «Calcification-Carbonization» и проведен анализ возможного их применения в технологии переработки низкокачественного бокситового сырья;
3. Разработана методика рационального отбора исходной пробы, с последующим разведением и анализом отобранных аликвот на содержание в них оксидов натрия, алюминия и кремния;
4. Описаны методики проведения экспериментальных работ, рассмотрены основные стадии технологии «Термохимия-Байер».

ГЛАВА 3 АНАЛИЗ СОСТАВА ИСХОДНОГО СЫРЬЯ И РЕЗУЛЬТАТОВ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕХНИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ В ТЕХНОЛОГИИ «ТЕРМОХИМИЯ-БАЙЕР» С ДОБАВЛЕНИЕМ ОКСИДА КАЛЬЦИЯ

3.1 Анализ состава исходного сырья

На начальном этапе исследований необходимо привести выбор сырья и проанализировать его. В качестве исходного материала выступали низкокачественные бокситы месторождений Северной Онеги и Среднего Тимана. Данные бокситы хорошо изучены, что позволяет оценить их поведение при переработке известными способами: Байера и спекания. Для переработки таких бокситов используют энергоёмкий способ спекания, применение которого в нынешних экономических условиях нецелесообразно. Действующие глинозёмные заводы работают по параллельному варианту Байер-спекание и используют качественные бокситы СУБР. Доля передела спекания при этом невелика и используется для частичной регенерации щелочи. Использование последовательного варианта Байер-спекание или применение спекания отдельно не осуществляется на территории России. В связи с этим есть два варианта: развивать технологии и перерабатывать имеющееся низкокачественное алюминий содержащее сырьё или закупать глинозём за рубежом. Поэтому в данной работе рассматриваются высококремнистые бокситы Среднего Тимана и Северной Онеги, применительно к которым предлагаются технические решения, позволяющие повысить технико-экономические показатели перспективной технологии «Термохимия-Байер».

По описанной во второй главе схеме проведения исследований (рисунок 2.11) были наработаны бокситовые концентраты и красные шламы. Выбор бокситов Северной Онеги и Среднего Тимана является наиболее показательным для протекания химических превращений с образованием железистых гидрогранатов, так как в бокситах Северной Онеги содержится до 4% оксидов железа, в то время как в бокситах Среднего Тимана содержание достигает 30%. Дополнительно использовались CaO и CaCO₃ марки ЧДА, с активацией оксида кальция и определением его активности. Из исходного сырья проведена наработка бокситового концентрата, использовавшегося при проведении исследований. Согласно технологии «Термохимия-Байер» предполагается обжиг исходного сырья в ТВП. Проведенные ранее исследования [38-42,53] показали, что температурный обжиг в интервале 900-1100 °C позволяет не только активировать минеральное сырьё, но и получить высокие технологические показатели на стадии автоклавного выщелачивания бокситового концентрата. Составы исходного сырья приведены в таблицах 3.1-3.3.

Таблица 3.1 - Вещественный состав бокситов

| Проба № | Содержание, % | | | | | | | | Кремниевый модуль |
|---------------------------------------|---------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------|------------------|------|--------|-------------------|
| | ППП | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | FeO | TiO ₂ | CaO | Прочие | |
| Бокситы месторождений Среднего Тимана | | | | | | | | | |
| 1 | 11,75 | 43,13 | 18,97 | 21,94 | - | 2,39 | 0,07 | 1,75 | 2,27 |
| 2 | 11,60 | 41,20 | 15,46 | 26,90 | - | 3,10 | 0,35 | 1,39 | 2,66 |
| 3 | 12,24 | 41,04 | 13,80 | 27,96 | - | 3,15 | 0,60 | 1,21 | 2,97 |
| 4 | 12,25 | 42,80 | 13,18 | 26,25 | - | - | 0,67 | 4,85 | 3,25 |
| 5 | 12,41 | 41,00 | 10,35 | 29,6 | 7,4 | - | 0,85 | 5,79 | 3,90 |
| 6 | 12,48 | 47,06 | 11,60 | 28,5 | - | - | - | 0,36 | 4,05 |
| 7 | 11,70 | 44,63 | 8,81 | 29,78 | - | 2,86 | 0,83 | 1,39 | 5,06 |
| 8 | 12,54 | 48,05 | 7,95 | 28,0 | 3,54 | - | 0,70 | 2,76 | 6,00 |
| Бокситы месторождений Северной Онеги | | | | | | | | | |
| 14 | 17,94 | 51,16 | 18,00 | 4,71 | - | 3,00 | 1,06 | 4,13 | 2,84 |
| 13 | 16,45 | 53,94 | 18,75 | 4,35 | - | 4,30 | 1,21 | 1 | 2,88 |
| 12 | 16,60 | 51,40 | 17,80 | 7,10 | - | 3,10 | 1,30 | 2,7 | 2,89 |

Из исходной партии боксита методом квартования отбирались несколько проб. Полученные данные подвергались анализу, после которого были рассчитаны средние значения содержания оксидов и кремниевый модуль. Все пробы соответствуют бокситам месторождений Северной Онеги. Потери при прокаливании (П.П.П.) определялись согласно ГОСТ 2642.2-86. В таблице 3.1 выделены три группы бокситов по величине кремниевого модуля. К группе низкокачественных бокситов, применимых только для способа спекания или последовательного способа Байер-спекание, относятся графы, выделенные зеленым цветом. К группе, выделенной синим цветом, относятся бокситы более высокого качества, которые пригодны для их применения в подшихтовке к качественным бокситам. К оранжевой категории относятся бокситы, которые возможно применять в гидрохимической переработке.

В результате кристаллооптических исследований мелкообломчатых образцов бокситовой руды месторождения Северной Онеги было установлено, что основным породообразующим минералом является бемит. Он образует бесформенные скопления, окрашенные в различные оттенки бурого цвета. Из остальных минералов, которые находятся в небольшом количестве, следует отметить бурый серовато-белый каолинит, выполняющий роль цемента. Он наблюдается в виде агрегатов, которые состоят из мельчайших зерен различной формы - округлой, изогнутой размером <1-3 мкм. Реже наблюдаются более крупные зерна. Наблюдается минерал из группы цеолитов (томсонит) в виде пластинчатых кристаллов ромбического облика. Кварц встречается в виде отдельных зерен. Присутствуют пластинчатые кристаллы гипса с хорошей спайностью.

Важной характеристикой бокситов является не только вещественный состав, но и минералогический, который представлен в таблице 3.2 для месторождений Среднего Тимана, в таблице 3.3 для Северной Онеги [38].

Таблица 3.2 - Минералогический состав бокситов Среднего Тимана, %

| Месторождение / Минерал | Бемит и диаспор | Гиббсит | Каолинит | Шамозит | Кальцит | Гематит | Гетит |
|-------------------------|-----------------|---------|----------|---------|---------|---------|-------|
| Вежаю-Ворыквинское | 30-40 | 10 | 5-10 | 10-15 | 0,3 | 15-25 | <5 |
| Щугорское | 45,6 | - | 16,9 | 7,6 | 0,4 | 11,5 | 13,5 |

Таблица 3.3 - Минералогический состав бокситов Северной Онеги, %

| Месторождение/Минерал | Бемит и диаспор | Гиббсит | Каолинит | Гидромусковит | Анагаз и рутил | Кальцит и доломит | Прочие | Гематит + гетит |
|-----------------------|-----------------|---------|----------|---------------|----------------|-------------------|--------|-----------------|
| Иксинское | 34,2 | 14,2 | 33,5 | 2,8 | 2,9 | 3,4 | ≤1 | 7,0 |

Минералогический состав определялся с применением рентгенофазового анализа (рисунки 3.1-3.2).

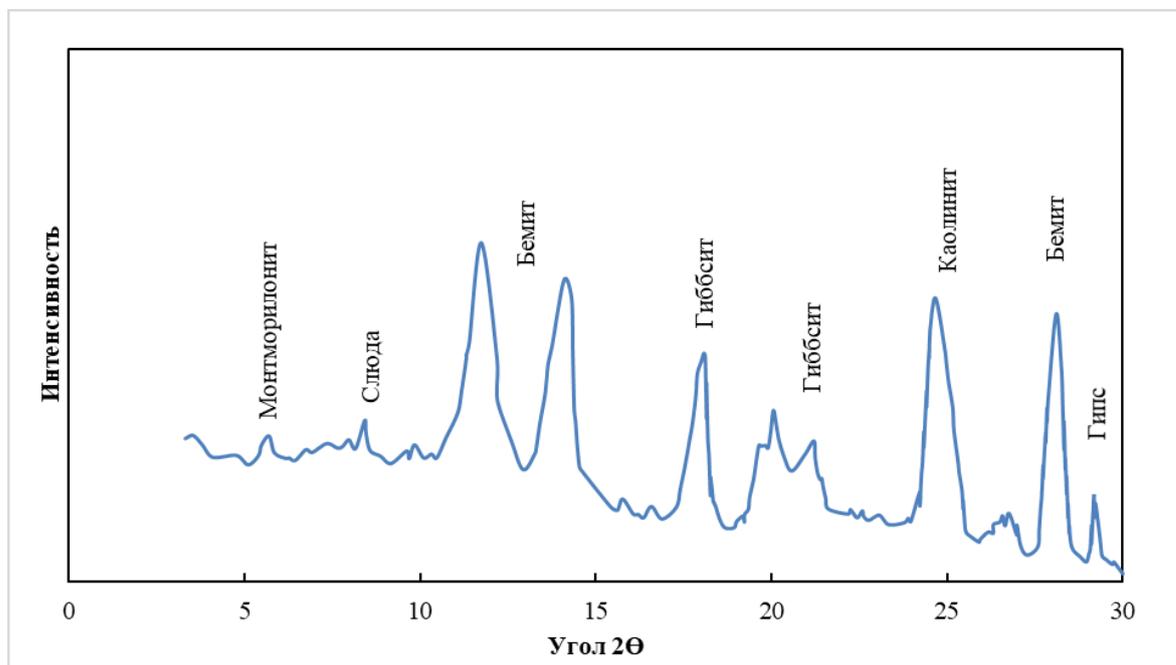


Рисунок 3.1 – Дифрактограмма боксита Северной Онеги

По результатам рентгеноструктурного анализа боксит имеет следующий минеральный состав: основное-бемит, каолинит, гиббсит; в заметных количествах присутствует хлорит, гидрослюда, анатаз, меньше гетита, гематита, пирита, доломита.

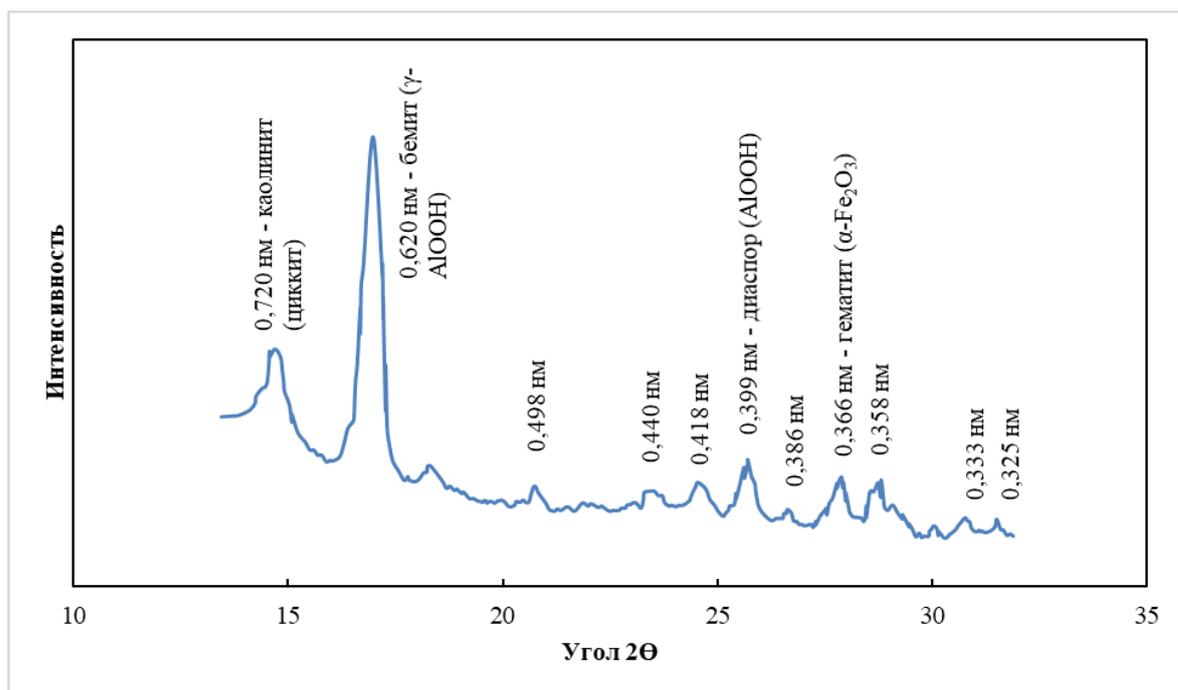


Рисунок 3.2 – Дифрактограмма боксита Среднего Тимана

Образцы бокситов в основном состоят из оксидов алюминия и кремния. Для бокситов Северной Онеги содержание глинозёма варьируется в диапазоне от 51 до 54%, при наличии диоксида кремния в районе $17,8 \div 18,8\%$, что обеспечивает низкий кремниевый модуль ниже трёх единиц. Бокситы месторождений Среднего Тимана характеризуются более низким, по сравнению с бокситами Северной Онеги, содержанием глинозёма ($41 \div 48\%$) и оксида кремния ($8 \div 19\%$), что обеспечивает кремниевый модуль от 2 до 6 единиц. Помимо указанных соединений, присутствуют оксиды титана, кальция, железа и хрома. В качестве основных фаз можно выделить: бемит, гиббсит и каолинит. Содержание компонентов по фракциям для Среднего Тимана показано в таблице 3.4.

Таблица 3.4 - Содержание компонентов по фракциям

| Фракция, мм | Выход фракции, % | Содержание, % | | | | μ_{Si} |
|-------------|------------------|---------------|-----------|---------|-----------|------------|
| | | ППП | Al_2O_3 | SiO_2 | Fe_2O_3 | |
| +10 | 11,63 | 11,93 | 44,57 | 9,85 | 29,64 | 4,52 |
| -10+7 | 8,49 | 11,67 | 46,19 | 7,73 | 28,71 | 5,96 |
| -7+5 | 7,33 | 11,27 | 43,19 | 9,85 | 31,05 | 4,37 |
| -5+3 | 12,87 | 11,57 | 44,11 | 9,42 | 29,18 | 4,67 |
| -3+2 | 16,12 | 10,56 | 43,94 | 8,81 | 30,34 | 4,97 |
| -2+1 | 14,04 | 11,59 | 44,54 | 8,81 | 30,58 | 5,04 |
| -1+0,5 | 7,36 | 11,71 | 45,80 | 8,72 | 30,81 | 5,24 |
| -0,5+0,25 | 11,04 | 11,53 | 43,82 | 9,28 | 29,87 | 4,70 |
| -0,25+0,147 | 4,93 | 11,97 | 44,64 | 8,76 | 29,18 | 5,08 |
| -0,147 | 6,19 | 13,06 | 46,08 | 7,44 | 27,78 | 6,17 |
| Σ | 100,00 | 11,56 | 44,55 | 8,95 | 29,82 | 5,00 |

Для ситового анализа была выбрана проба №7 из таблицы 3.1. Она представляет бокситы Среднего Тимана. На основе таблицы 3.4 проведен корреляционный анализ, результаты которого графически представлены на рисунках 3.3-3.4.

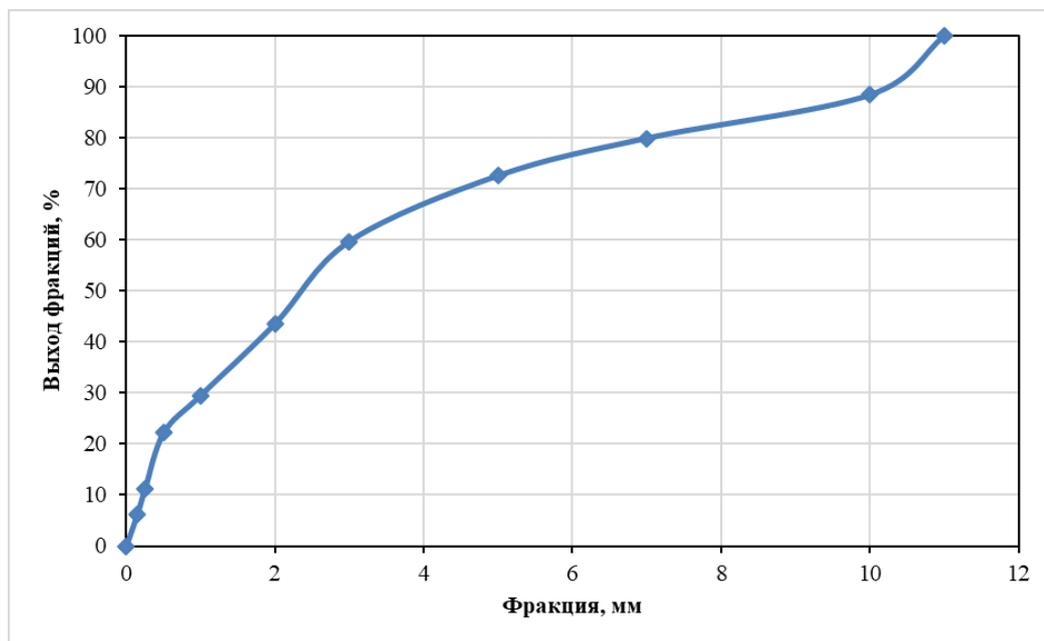


Рисунок 3.3 – Интегральная кривая выхода фракций от крупности

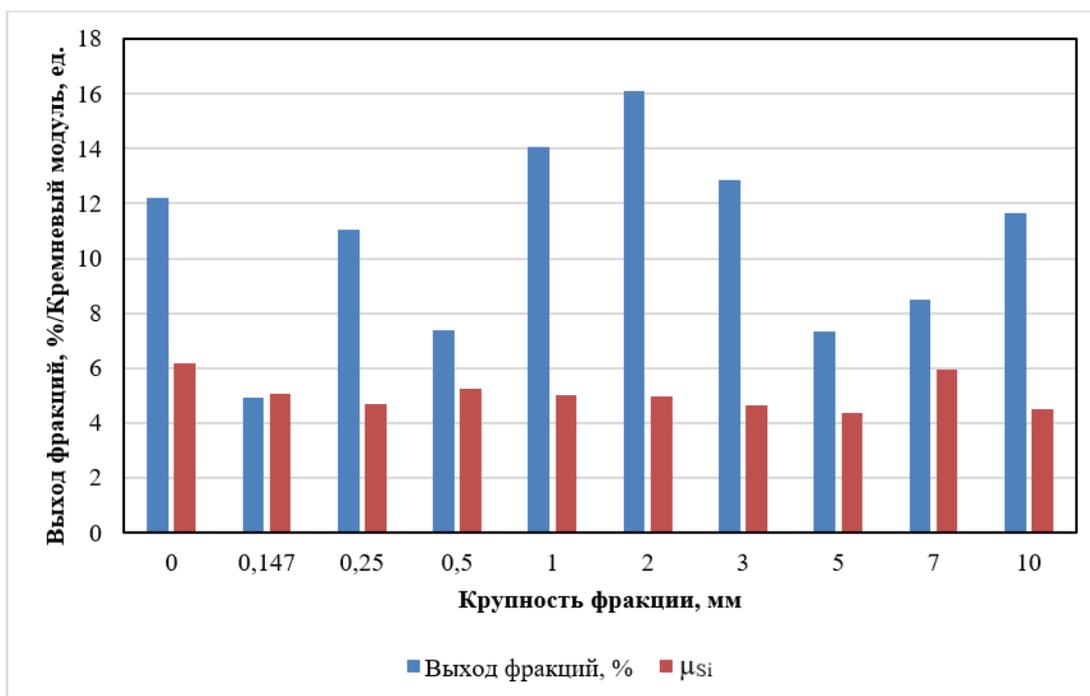


Рисунок 3.4 – Сопоставление выхода фракций по крупности и их кремниевый модуль до обжига исходного боксита

Согласно полученной графической зависимости можно утверждать, что кремниевый модуль для различных фракций колеблется в пределах от минимальной величины 4,37 до

максимальной 6,17 единиц. Рассмотрение выхода по фракциям и содержанию оксидов алюминия, кремния и железа представлено на рисунке 3.5.

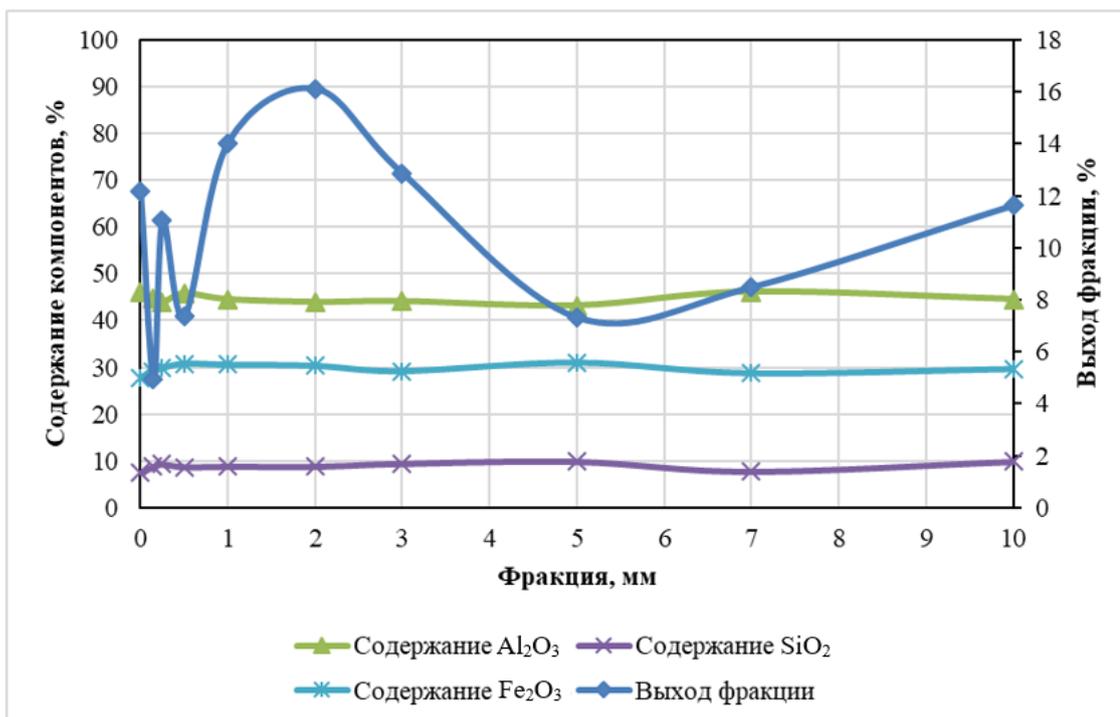


Рисунок 3.5 – Изменение выхода фракций и содержания компонентов от крупности до обжига исходного боксита

В результате анализа графических зависимостей, представленных на рисунке 3.5, можно констатировать тесную корреляционную зависимость между выходом по фракциям, содержанием Al_2O_3 , SiO_2 и Fe_2O_3 , что свидетельствует о постоянстве минерального состава и объясняет трудности, возникающие при обогащении бокситового сырья.

Согласно используемой технологии «Термохимия-Байер» размер частиц боксита, поступающих на обескремнивание, должен соответствовать параметрам процесса, проводимого в мешалках с последующим разделением фильтрацией, а на стадии выщелачивания полученного концентрата по способу Байера фракционный состав должен соответствовать менее 0,05 мм [38].

Среди возможных путей активации исходного минерального бокситового сырья можно выделить несколько направлений: механическое, биохимическое, термическое, ультразвуковое, электромагнитное и др. [2,12,13,42,56,59]. Каждое из этих направлений, с точки зрения технико-экономических показателей, имеет как свои достоинства, так и недостатки. Одним из наиболее универсальных способов активации является термическое воздействие, которое является основополагающей стадией в технологии «Термохимия-Байер». Обжиг оказывает положительное влияние на фракционный и химический состав боксита, способствует устранению таких примесей как: карбонаты, сульфиды, органические компоненты, влага,

содержание которых в некоторых бокситах достигает 25%. Влияние обжига для пробы №7 боксита Среднего Тимана показано в таблице 3.5.

Таблица 3.5 - Содержание компонентов после обжига по фракциям

| Фракция, мм | Выход фракции, % | Содержание, % | | | | μ_{Si} |
|-------------|------------------|---------------|-----------|---------|-----------|------------|
| | | ППП | Al_2O_3 | SiO_2 | Fe_2O_3 | |
| +10 | 11,6 | 0,54 | 46,51 | 13,10 | 33,50 | 3,53 |
| -10+7 | 8,74 | 0,36 | 47,86 | 10,74 | 34,89 | 4,43 |
| -7+5 | 8 | 0,24 | 51,57 | 9,44 | 33,72 | 5,43 |
| -5+3 | 14,91 | 0,24 | 50,55 | 10,73 | 34,19 | 4,96 |
| -3+2 | 11,79 | 0,36 | 51,57 | 8,88 | 33,03 | 5,77 |
| -2+1 | 17,51 | 0,22 | 51,89 | 9,30 | 33,95 | 5,54 |
| -1+0,5 | 6,84 | 0,32 | 50,88 | 9,86 | 33,26 | 5,13 |
| -0,5+0,25 | 2,05 | 0,44 | 49,34 | 9,95 | 34,19 | 4,93 |
| -0,25+0,147 | 6,94 | 0,34 | 51,57 | 9,84 | 32,79 | 5,21 |
| -0,147 | 11,62 | 0,52 | 51,24 | 8,47 | 31,87 | 6,01 |
| Σ | 100,00 | 0,34 | 50,43 | 10,03 | 33,52 | 5,13 |

На основе таблицы 3.5 после обжига боксита Среднего Тимана в муфельной печи при температуре 975 °С, результаты которого представлены на рисунках 3.6-3.7, проведен корреляционный анализ данных.

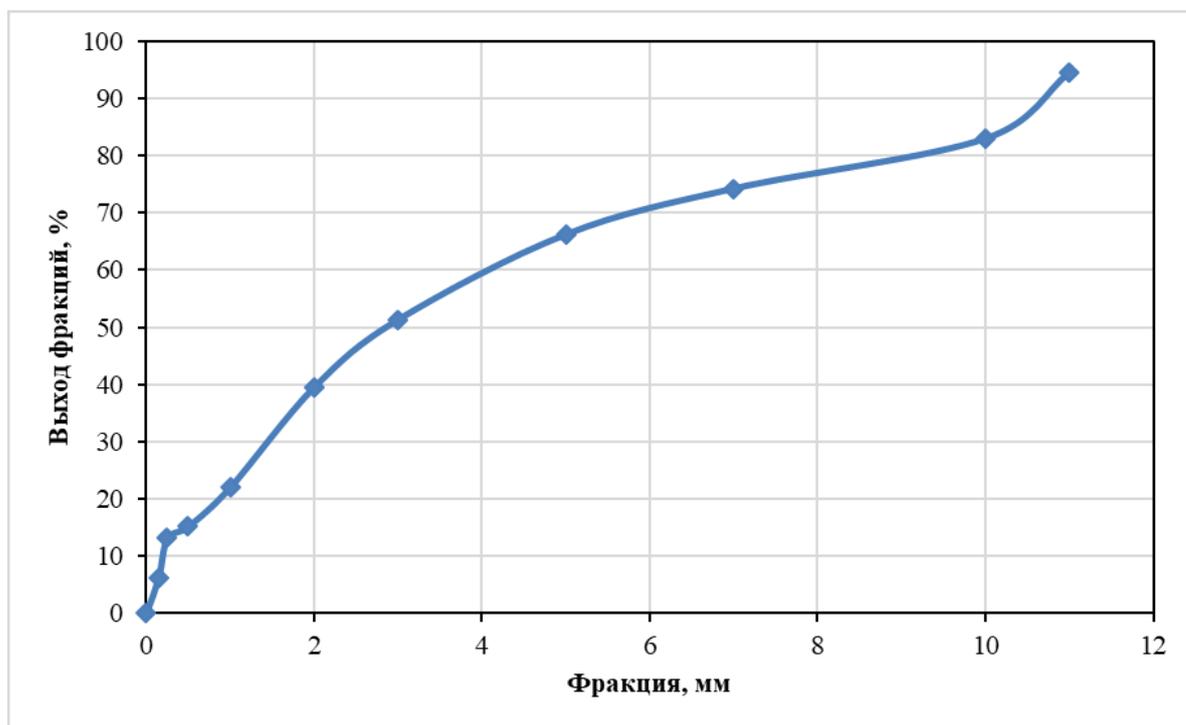


Рисунок 3.6 – Интегральная кривая выхода фракций от крупности огарка, полученного при температуре 975 °С

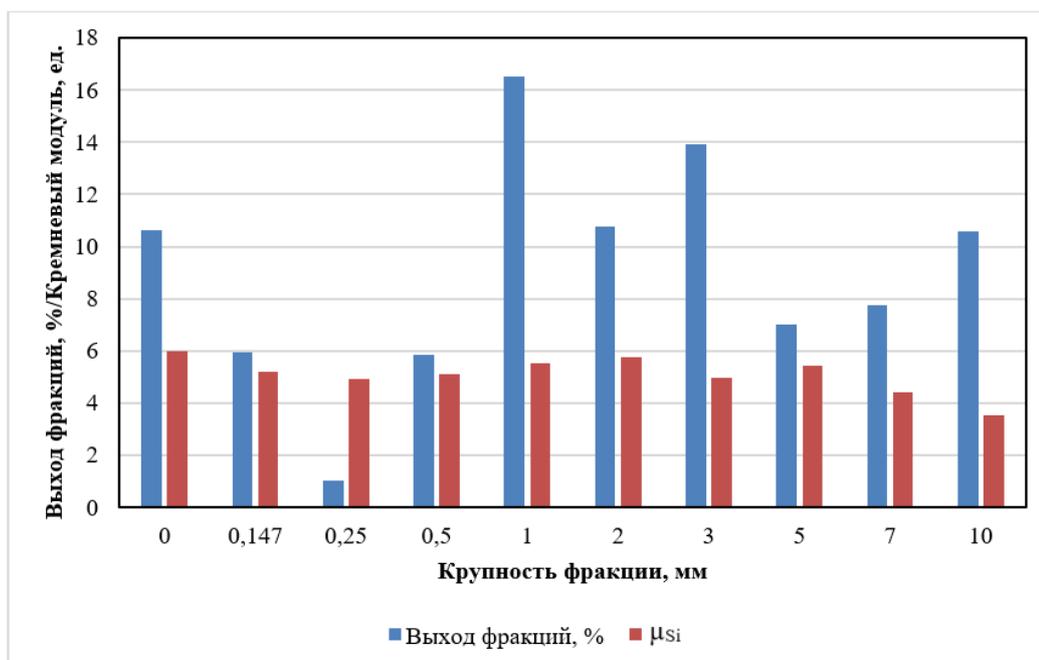


Рисунок 3.7 – Сопоставление выхода фракций по крупности и их кремниевый модуль огарка, полученного при температуре 975 °С

Анализ результатов позволяет предположить то, что при термоактивации бокситов в ТВП или печи кипящего слоя будет наблюдаться повышенный пылеунос глинозём содержащей фракции. Это в свою очередь требует применения пылеуловительной аппаратуры для возвращения ценной фракции в технологический процесс. Рассмотрение выхода по фракциям и содержанию оксидов алюминия, кремния и железа после проведения обжига при температуре 975 °С представлено на рисунке 3.8.

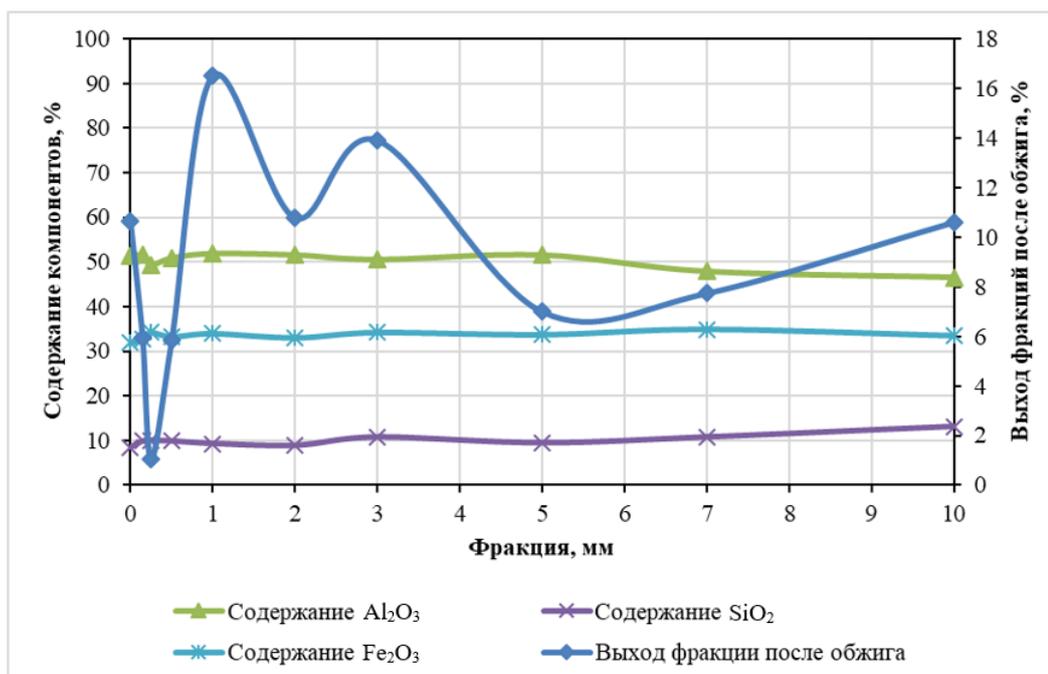


Рисунок 3.8 – Изменение выхода фракций и содержания компонентов от крупности после обжига при 975 °С

На рисунке 3.8, аналогично рисунку 3.5, наблюдается корреляция результатов между выходом по фракциям, содержанию Al_2O_3 , SiO_2 и Fe_2O_3 даже после обжига боксита.

Наглядное представление и сопоставление данных по выходу фракций и содержанию оксида алюминия и кремния в боксите до и после обжига приведено на рисунке 3.9.

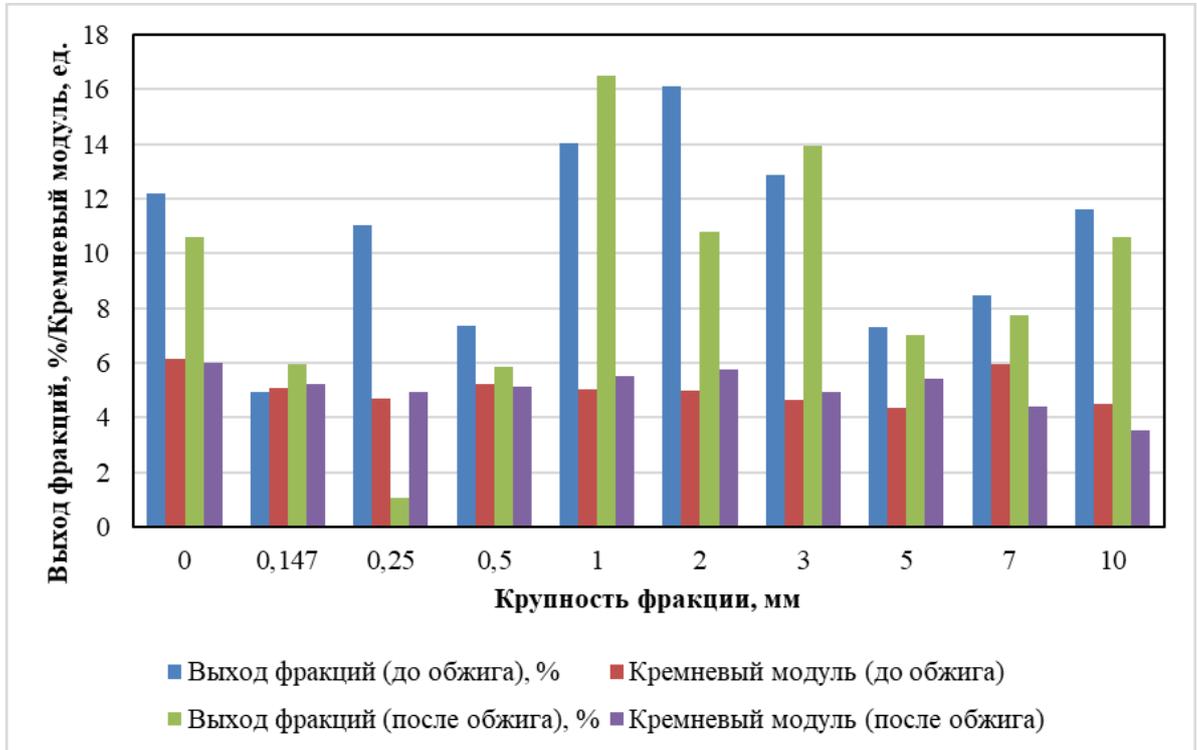


Рисунок 3.9 – Сопоставление выхода фракций и кремниевый модуля до и после обжига боксита

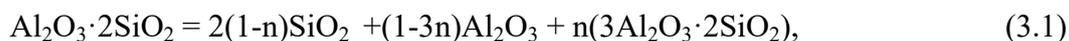
В результате анализа полученных результатов выявлено, что проведение обжига боксита не оказывает существенного влияния на изменение содержания оксидов алюминия и кремния, при этом происходит незначительное изменение фракционного состава по крупности.

3.2 Влияние обжига на показатели процесса «Термохимия-Байер»

Обжиг бокситового сырья в схеме термохимического кондиционирования является одной из наиболее важных операций. В настоящее время технология «Термохимия-Байер» не реализована в промышленном масштабе в виду высоких капитальных затрат. Для повышения конкурентной способности данного способа необходимо снижение энергоёмкости передела термической активации, чего возможно достичь за счёт подбора наиболее выгодного режима работы печи и типа применяемого топлива. С одной стороны, термическое активирование алюмосиликатных минералов должно подготовить материал для выщелачивания из него диоксида кремния и по возможности снижения выщелачивания глинозёма. С другой стороны, нельзя допускать значительной пассивации оксида алюминия, так как это приводит к снижению

извлечения глинозема из концентрата на стадии автоклавного выщелачивания и, как следствие, к большим безвозвратным его потерям с отвальным красным шламом [79,81-84].

В бокситах Северо-Онежского месторождения одним из основных кремнийсодержащих минералов является каолинит [39,40,62]. Проведение обжига позволяет трансформировать каолинит [21,112] с образованием из метакаолинита активной формы кремнезёма, плохо растворимой γ – фазы оксида алюминия и нерастворимого муллита по реакции 3.1 [5]:



где n - степень муллитизации каолинита ($0 \leq n \leq 1/3$) и при $n = 0$ формула преобразуется в виде реакции 3.2.



Механизм разложения каолинита [112] при обжиге представлен на рисунке 3.10.

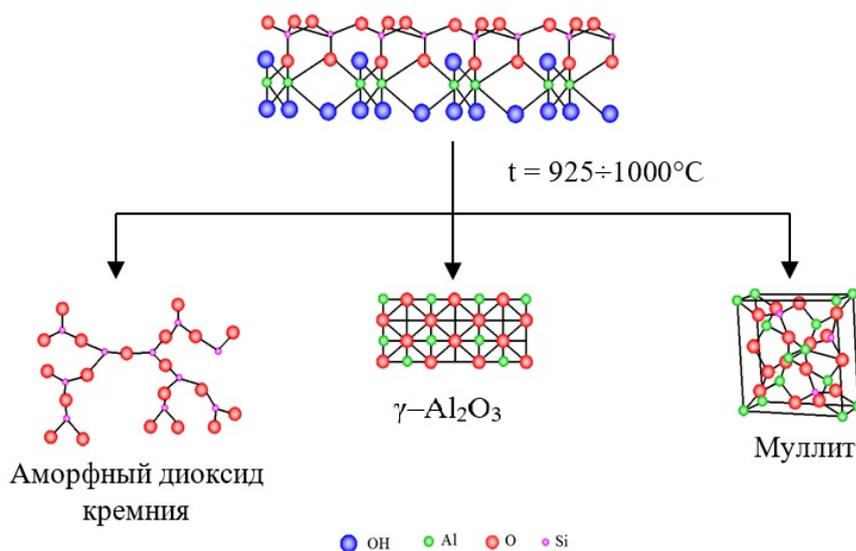


Рисунок 3.10 –Механизм термического разложения каолинита [112]

При обескремнивании термоактивированного боксита наряду с аморфным диоксидом кремния в раствор переходит и частично гамма модификация оксида алюминия, с последующим образованием ГАСН, что приводит к снижению μ_{Si} бокситового концентрата [38,42,46]. Исходя из этого было необходимо установить равновесное состояние между оксидами натрия, кремния и алюминия.

По литературным данным при исследовании аналогичных систем при температуре 25 °С равновесие достигалось за 120 часов. Были проведены лабораторные опыты при температурах 25 и 50 °С, с экспозицией 168; 128 и 100 часов и с учетом увеличения скорости протекания процесса для температуры 70 °С. Кремниевый модуль наработанных при термохимическом обогащении растворов изменялся от 0,26 до 0,49. Результаты параллельных серий

экспериментов по определению равновесного состояния кремнещелочных растворов при 25, 50 и 70 °С приведены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 - Исходный и равновесный состав кремнещелочных алюминатных растворов

| Температура, °С | Состав раствора (г/дм ³) и его кремниевый модуль | | | | | | | | Весовое отношение в твёрдой фазе |
|--------------------|--|--------------------------------|------------------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-----------------|--|
| | Исходный | | | | Равновесный | | | | |
| | Na ₂ O _к | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | μ _{Si} | Na ₂ O _к | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | μ _{Si} | Al ₂ O ₃ /SiO ₂ |
| 25 | 151,2 | 3,74 | 7,6 | 0,49 | 151,28 | 0,71 | 3,81 | 0,19 | 0,99 |
| 50 | 151,1 | 2,56 | 7,81 | 0,33 | 151,7 | 0,73 | 5,42 | 0,13 | 1,11 |
| 70 | 155,3 | 2,07 | 7,92 | 0,26 | 154,77 | 0,67 | 5,46 | 0,12 | 1,1 |

По полученным результатам РФА кеков можно сказать о наличии ГАСН двух типов – содалит и канкринит, при этом отчётливо наблюдается увеличение количества содалита по отношению к канкриниту при увеличении температуры. Результаты химического анализа свидетельствуют об образовании ГАСН близкого к составу Na₂O·Al₂O₃·1,7SiO₂·2H₂O.

При термохимическом обогащении глинозём содержащего сырья образуются растворы, характеризующиеся повышенным содержанием Na₂O, незначительным содержанием SiO₂ и Al₂O₃. С целью сведения к минимуму протекания вторичной реакции образования ГАСН проводились кинетические исследования извлечения оксидов алюминия и кремния в зависимости от температуры и продолжительности обжига бокситов Северо-Онежского месторождения.

Проведенными исследованиями было показано, что качество обожженного материала изменяется не только с изменением температуры обжига, но и с переходом на другие скорости нагрева, продолжительности температурной выдержки, режима охлаждения. При этом параметры термообработки изменяются не только при переходе от боксита одного месторождения к другому, но часто для бокситов различных участков одного месторождения. Поэтому следует говорить об условиях проведения высокотемпературного обжига применительно к конкретной партии боксита, обжигаемого на определенном пирометаллургическом аппарате, с учетом параметров последующих переделов.

В задачу исследования входило определение оптимальных условий проведения высокотемпературного обжига боксита, максимально приближенных к промышленным. Для этого от партии дробленого боксита Северо-Онежского месторождения была отобрана представительная проба, которая, в свою очередь, измельчалась до крупности минус 1 мм и минус 0,147 мм и подвергалась обескремниванию (рисунок 3.11).

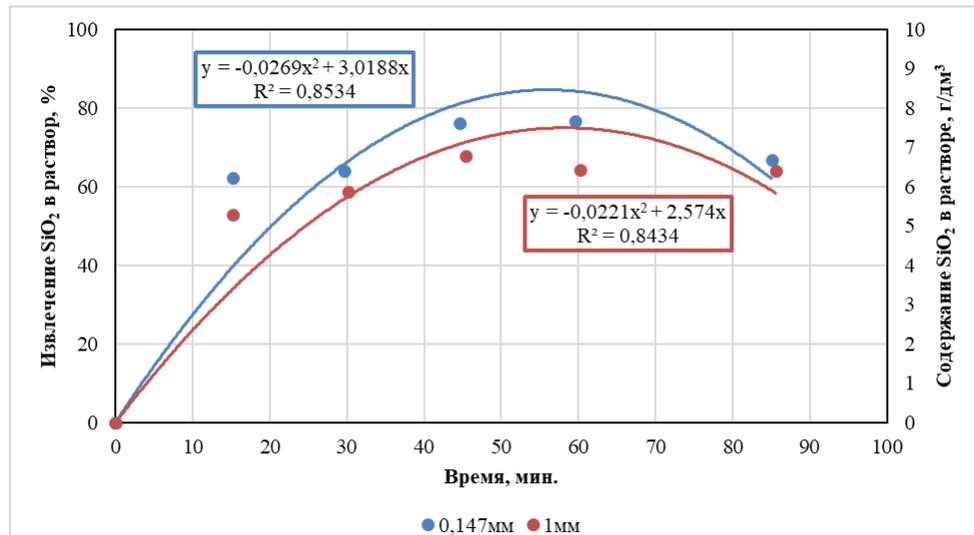


Рисунок 3.11 - Влияние крупности боксита на степень обескремнивания

Анализ полученных данных показывает незначительную интенсификацию потока выщелачивания для пробы крупностью минус 0,147 мм.

С целью определения качества обожженного боксита для последующих переделов технологической схемы термохимического кондиционирования он подвергался выщелачиванию при температуре 95°C раствором щелочи – $150 \text{ г/дм}^3 \text{ Na}_2\text{O}_\text{к}$, в отношении Ж:Т=20:1 и переработке по способу Байера в автоклавных условиях при температуре 265°C .

На рисунке 3.12 графически представлены кинетические характеристики перехода в раствор диоксида кремния и расчетный по этим величинам кремниевый модуль концентрата для боксита, обожженного при различных температурах.

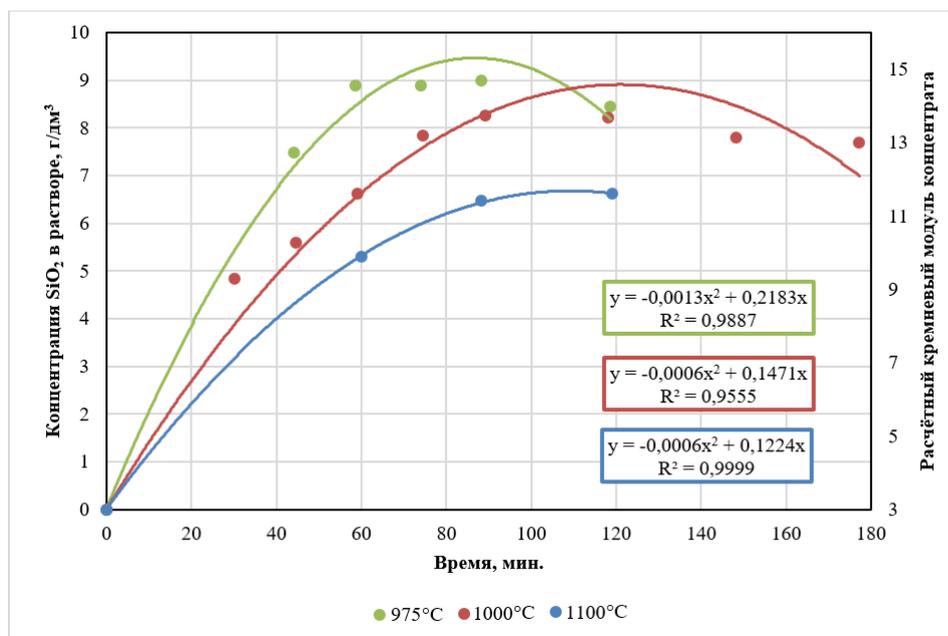


Рисунок 3.12 – Влияние температуры обжига боксита североонежского месторождения на степень обескремнивания огарка

Анализ полученной графической зависимости показывает, что рациональная температура обжига лежит ниже 1000 °С. Переход от охлаждения на открытом воздухе к охлаждению в муфельной печи действует аналогично повышению температуры обжига, что показано в таблице 3.7.

Таблица 3.7 - Влияние режима охлаждения боксита, обожженного при 1000°С

| Время обескремнивания, мин. | Извлечение SiO ₂ и Al ₂ O ₃ в раствор при охлаждении | | | | | | | |
|-----------------------------|---|-------|--------------------------------|------|-------------------|-------|--------------------------------|------|
| | На воздухе | | | | В печи | | | |
| | SiO ₂ | | Al ₂ O ₃ | | SiO ₂ | | Al ₂ O ₃ | |
| | г/дм ³ | % | г/дм ³ | % | г/дм ³ | % | г/дм ³ | % |
| 60 | 6,63 | 62,25 | 1,49 | 5,07 | 6,88 | 58,55 | 1,11 | 3,6 |
| 75 | 7,87 | 73,89 | 1,71 | 5,82 | - | - | - | - |
| 90 | 8,31 | 78,03 | 1,89 | 6,43 | 7,18 | 61,11 | 1,57 | 5,09 |
| 120 | 8,31 | 78,03 | 1,63 | 5,54 | 7,42 | 63,15 | 1,63 | 5,29 |

Переработка обожженного боксита по способу Байера показала его удовлетворительную вскрываемость во всем температурном интервале 975-1100 °С. По полученным уравнениям регрессии (рисунок 3.12) были взяты первые производные ($\frac{\partial C_{SiO_2}}{\partial \tau}$), которые соответствовали скорости изменения концентрации SiO₂ в растворе от времени (рисунок 3.13).

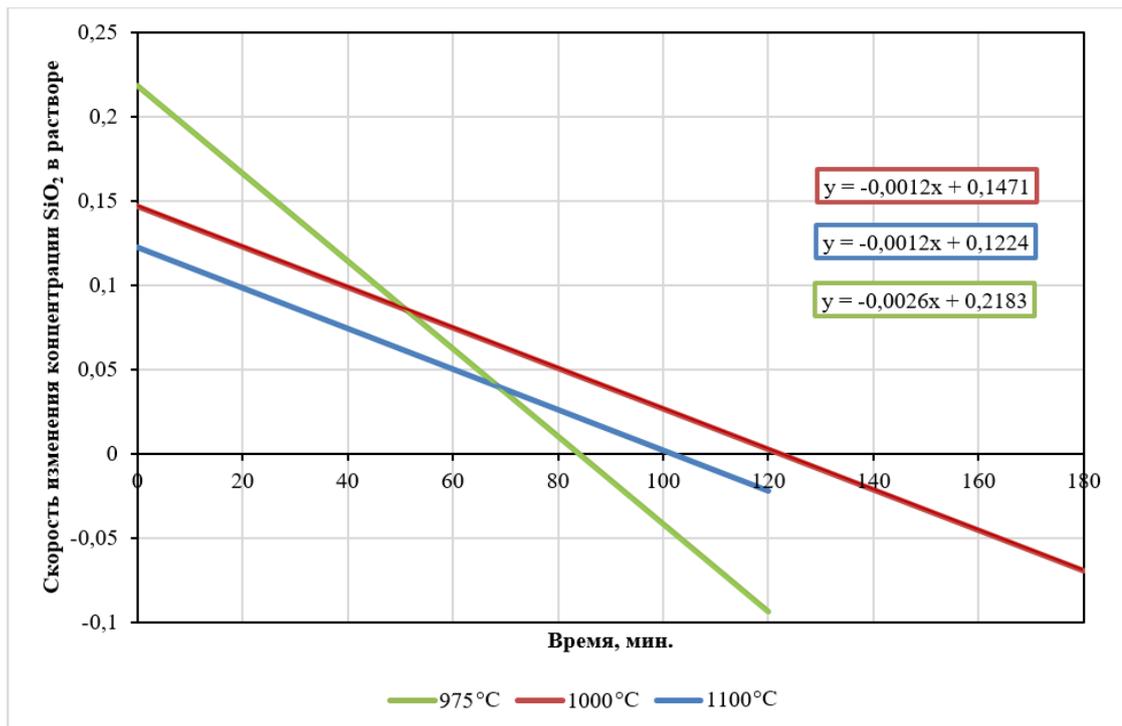


Рисунок 3.13 – Скорость обескремнивания огарка

Анализ скоростей обескремнивания показал, что максимальному извлечению диоксида кремния в раствор соответствуют точки пересечения прямых с осью абсцисс. Таким образом, для температур обжига 975, 1000 и 1100 °С время необходимое для достижения наибольшего извлечения SiO₂ в раствор носит экстремальный характер, показанный на рисунке 3.14.

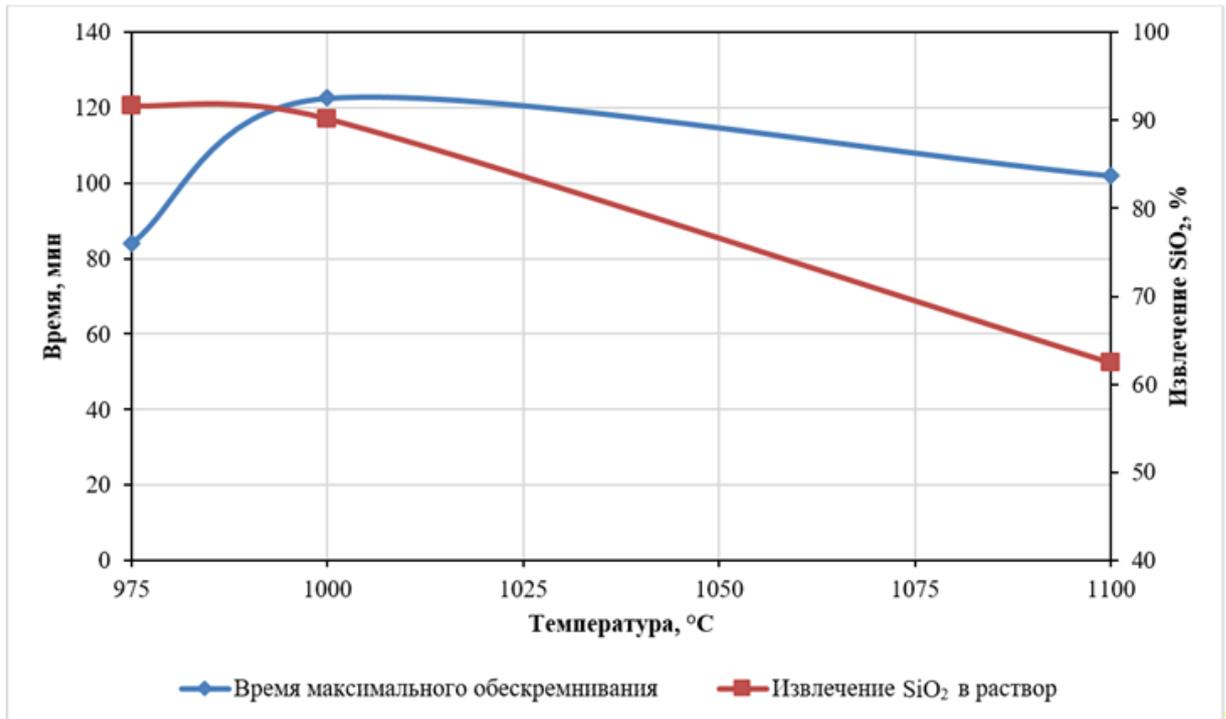


Рисунок 3.14 – Выбор температуры обжига на основании процесса обескремнивания

Анализ полученной графической зависимости позволяет утверждать, что оптимальная температура обжига боксита, с точки зрения проведения технологического процесса по способу «Термохимия-Байер», находится в районе 975-1000 °C. Данный температурный диапазон характеризуется с одной стороны возможностью получения качественного бокситового концентрата, а с другой стороны - необходимым временем для разделения полученного бокситового концентрата и кремнщелочного раствора. Этот температурный диапазон был выбран в качестве определяющего при последующей проверке результатов в укрупненном масштабе.

При обжиге ниже рационального температурного интервала 975-1000 °C в раствор извлекается повышенное количество оксида алюминия, который, связываясь в гидроалюмосиликат натрия, увлекает за собой в концентрат диоксид кремния и оксид натрия. С целью проверки данного предположения была проведена экспериментальная проверка кинетики обескремнивания (рисунок 3.15) обожженного при 1000 °C и выдержке 15 минут боксита. Параметры обескремнивания: $\text{Na}_2\text{O}_k=150 \text{ г/дм}^3$, температура - 90 °C, Ж:Т более 100:1.

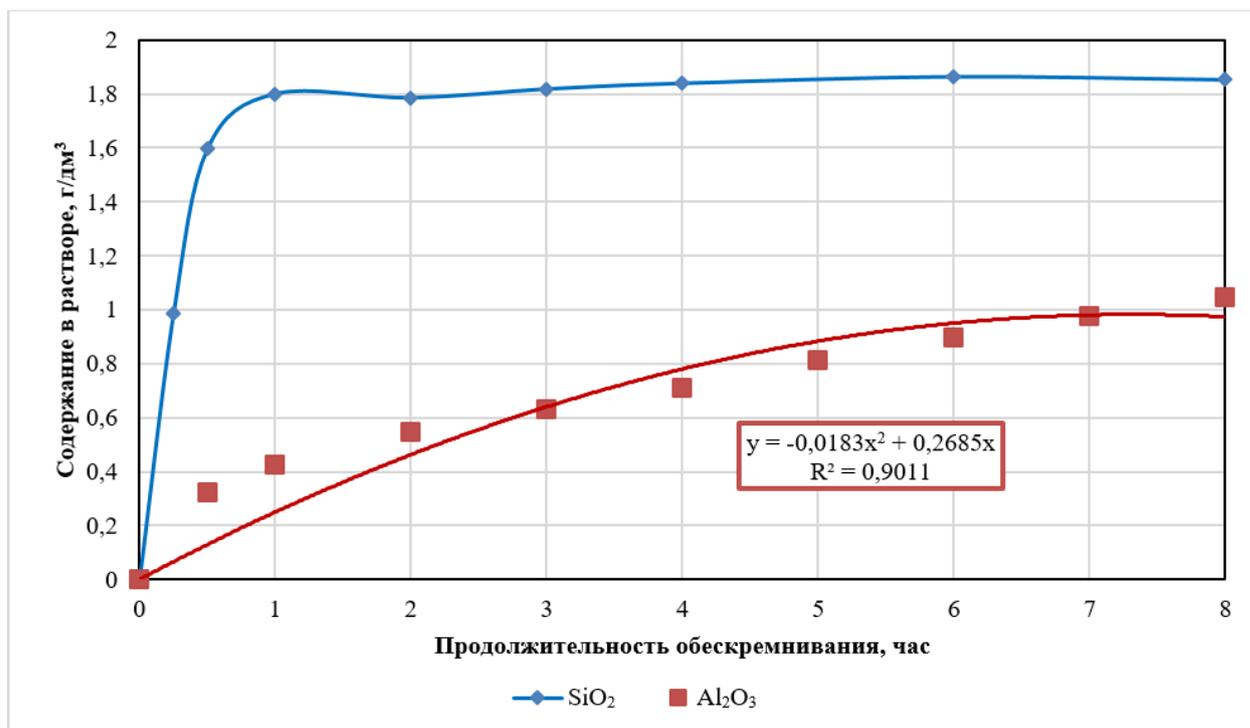


Рисунок 3.15 – Кинетика обескремнивания обожженного боксита при повышенном соотношении Ж:Т

За 8 часов было установлено, что снижения содержания оксидов кремния и алюминия в растворе не происходит. Это свидетельствует о том, что скорость протекания вторичной реакции образования ГАСН значительно меньше скоростей растворения SiO₂ и Al₂O₃ в щелочном растворе.

При более высокой температуре содержание в растворе оксида алюминия из-за его пассивации уменьшается, но падает, и довольно резко, извлечение из боксита в раствор диоксида кремния. Это объясняется тем, что начиная с вышеуказанных температур, при обжиге развиваются процессы муллитобразования, то есть часть алюмосиликатных соединений, инертных по отношению к щелочным растворам, начинают связываться в муллит [25].

3.3 Влияние параметров обескремнивания огарка и выщелачивания бокситового концентрата в зависимости от условий обжига

Для проведения серии экспериментов по определению влияния параметров обжига на обескремнивание обожженного боксита были выбраны условия «стандартного» обескремнивания: концентрация щелочного раствора Na₂O_к=150 г/дм³; Ж:Т=10:1 и температура проведения процесса 95 °С. Результаты проведения обескремнивания полученного огарка на рисунках 3.16-3.19.

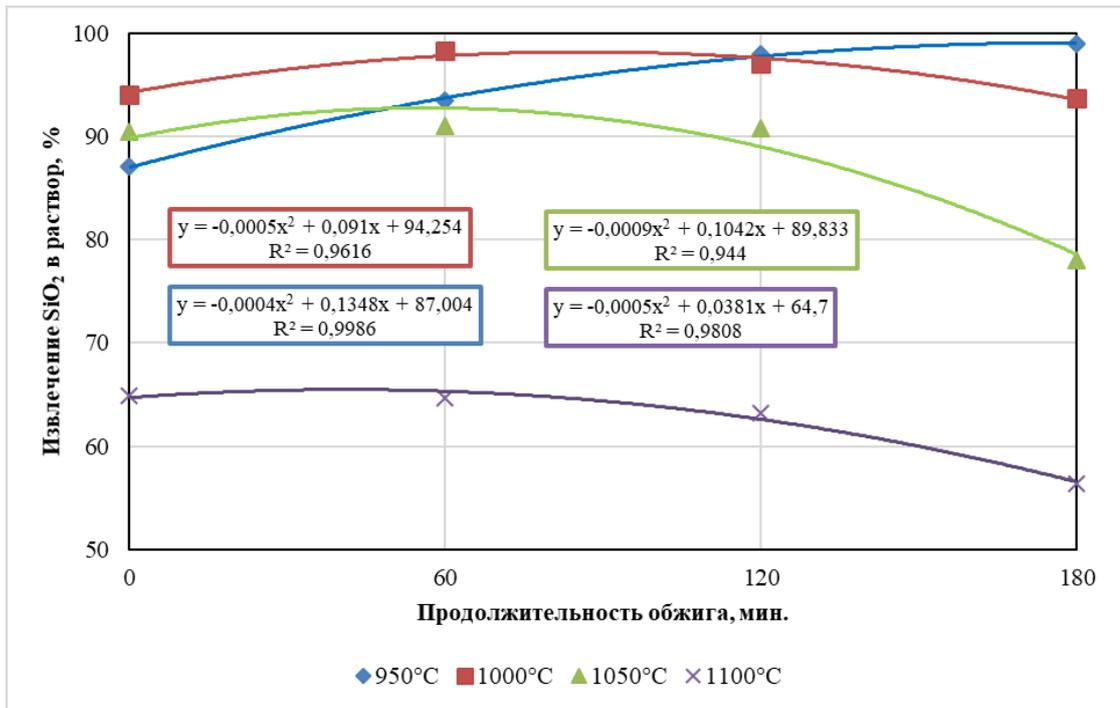


Рисунок 3.16 – Зависимость извлечения SiO_2 в раствор от температуры и продолжительности обжига

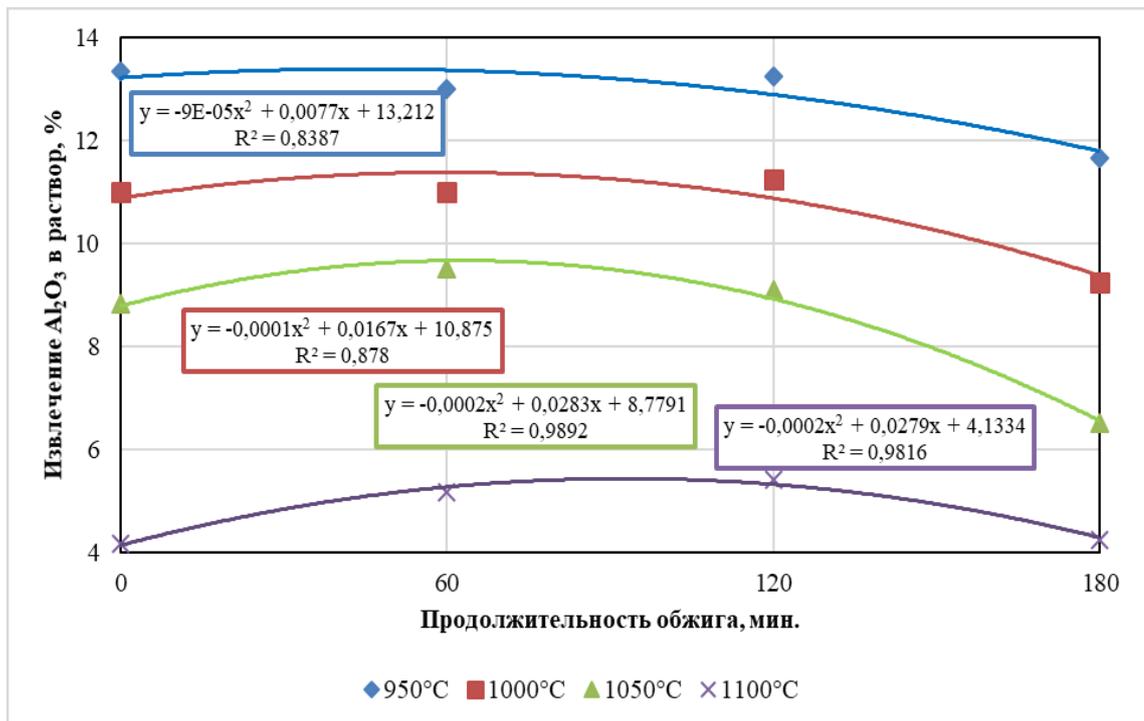


Рисунок 3.17 - Зависимость извлечения Al_2O_3 в раствор от температуры и продолжительности обжига

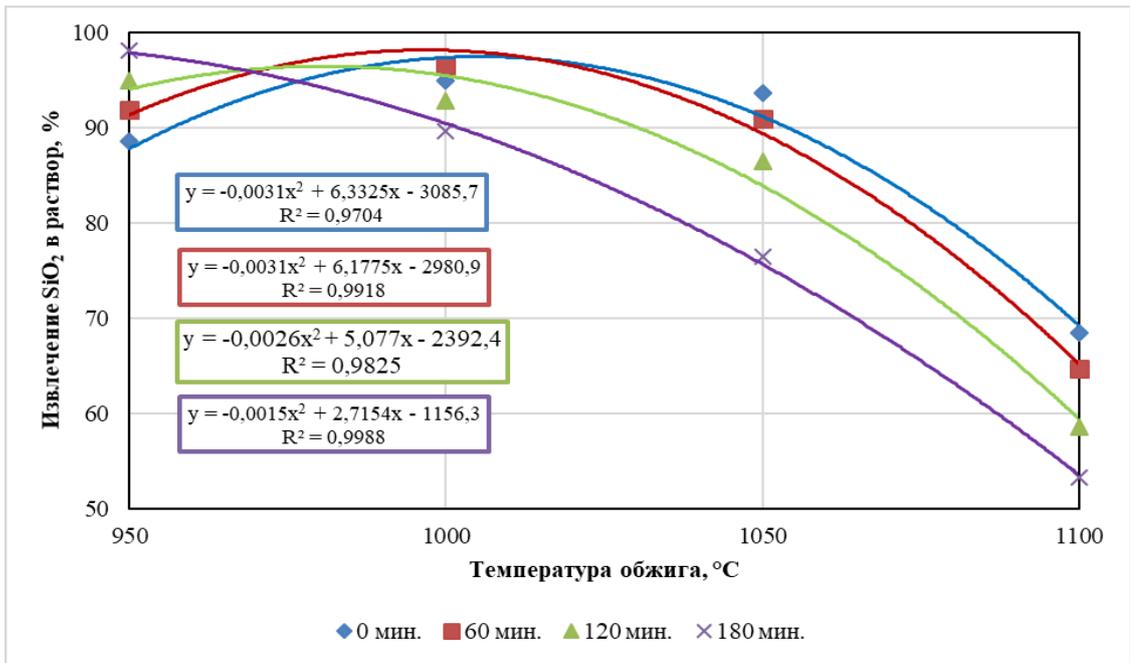


Рисунок 3.18 – Зависимость извлечения SiO_2 в раствор от температуры и времени обжига

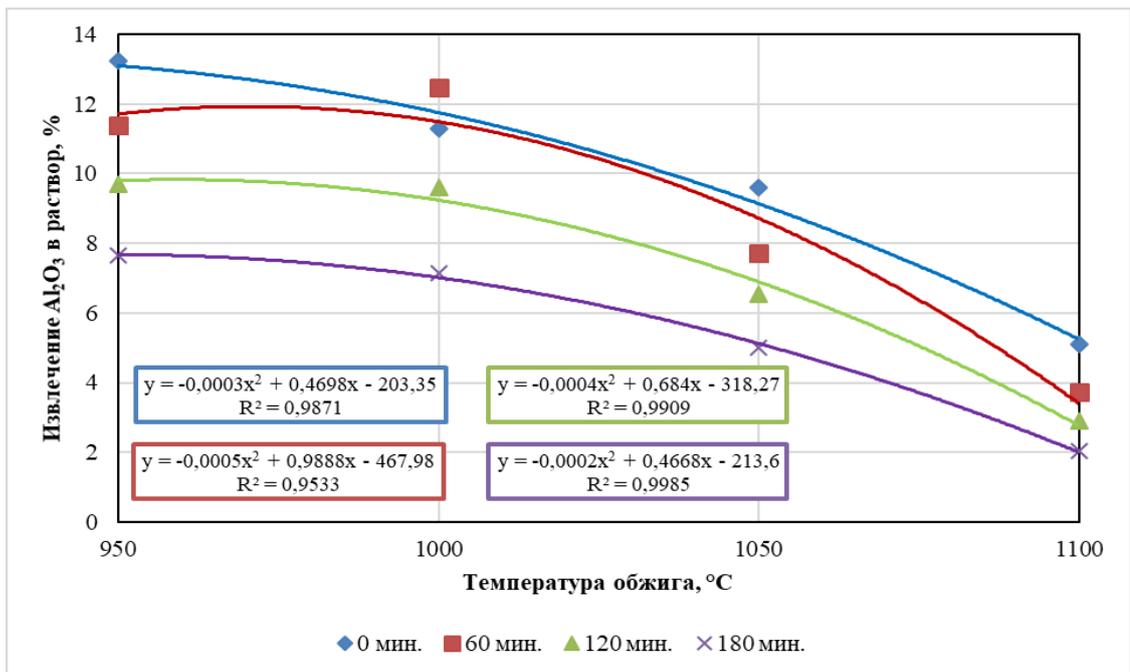


Рисунок 3.19 – Зависимость извлечения Al_2O_3 в раствор от температуры и времени обжига

По полученным результатам можно сказать, что в процессе обескремнивания материала, подверженного обжигу с продолжительностью менее 3 часов при $T=950\text{ }^\circ\text{C}$, извлечение SiO_2 в раствор не достигает своего максимального значения, при этом извлечение Al_2O_3 составляет более 13%. Обжиг, с экспозиций в 3 часа и больше, позволяет максимально перевести диоксид кремния в раствор, при этом извлечение глинозёма изменяется незначительно. Из этого можно сделать вывод о том, что для перевода всего диоксида кремния из каолинита в наиболее активную форму, при $T=950\text{ }^\circ\text{C}$ боксит необходимо обжигать 3 часа, что на практике является

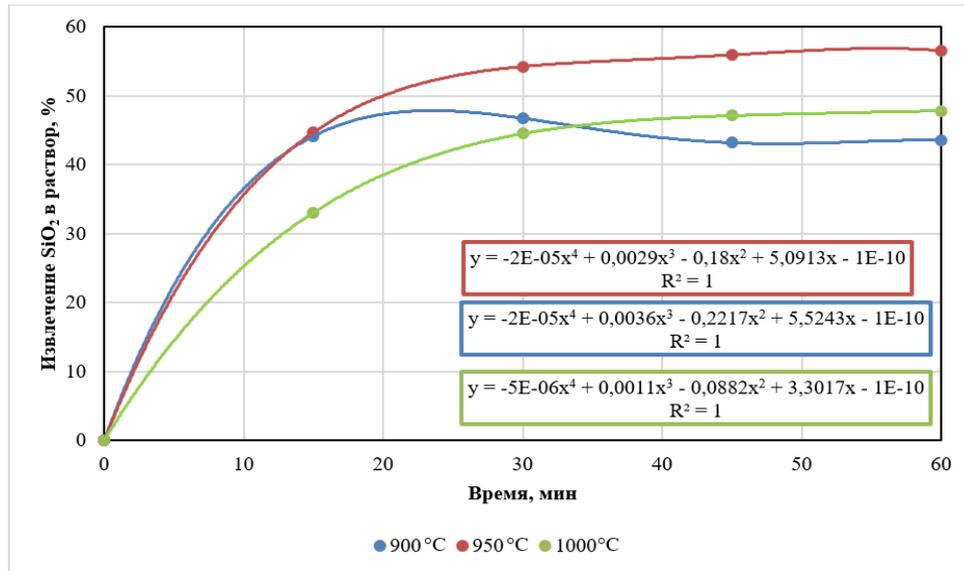
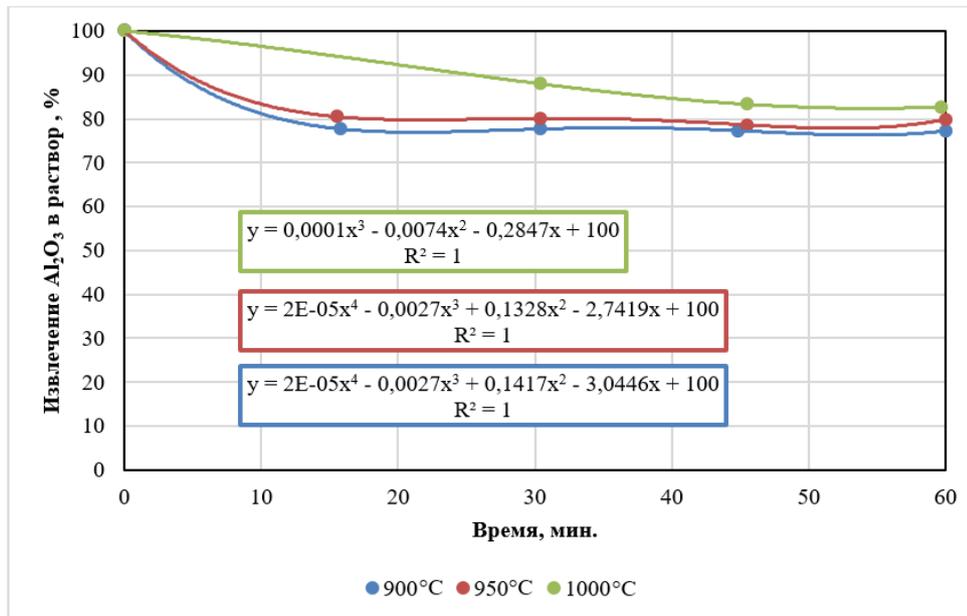
энергозатратным. Такое же значение извлечения SiO_2 получено при обескремнивании огарка, полученного при обжиге в течении 60 минут и $T=1000^\circ\text{C}$, но в этом случае в раствор переходит 11,5% Al_2O_3 . Увеличение продолжительности обжига приводит к снижению извлечения SiO_2 в раствор.

Увеличение температуры обжига до $1050-1100^\circ\text{C}$ приводит к снижению извлечения кремнезёма в раствор. Для объяснения этого явления был проведен фазовый анализ продуктов обжига, показавший, что в огарке, обожжённом при $T=950^\circ\text{C}$ без выдержки, отмечено появление легкорастворимых γ и $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. После выдержки в течении 3-х часов уже присутствуют четыре модификации: γ , δ , α и θ . При этом отмечено наличие муллита.

При температурах обжига 1100°C происходит дальнейший переход γ , δ , и θ на α модификацию и наблюдается увеличение содержания муллита. Время выдержки оказывает влияние только на увеличение содержания уже присутствующих фаз, но не приводит к образованию новых. В материале, обожжённом в течении 3 часов, оксид алюминия представлен практически чистой α -модификацией и резко возрастает количество муллита и кристобалита. Переход глинозёма из γ в α -форму приводит к снижению извлечения Al_2O_3 в раствор, при этом муллит и кристобалит связывают часть активного диоксида кремния в малорастворимую форму.

Щелочной обработкой боксита, обожженного при рациональных условиях, был получен концентрат с μ_{Si} равным 12,3 следующего состава, в %: п.п.п. - 3,2; Al_2O_3 - 75,3; SiO_2 - 6,1; Fe_2O_3 - 6,1; Na_2O - 1,86. Недоизвлечение глинозёма из данного бокситового концентрата в алюминатный раствор, на стадии байеровского выщелачивания, не превышало 2,5% от теоретически возможного. Заметная пассивация оксида алюминия наступает же при обжиге $T \geq 1025^\circ\text{C}$. Применяя высокотемпературный процесс Байера ($280-300^\circ\text{C}$), возможно повысить извлечение глинозёма из бокситового концентрата до теоретически возможного.

Для сравнения результатов, полученных на бокситах Северной Онеги, была поставлена серия опытов с применением бокситов Ухтинского месторождения (Средний Тиман). Как и в предыдущей серии опытов, бокситы перерабатывались по указанной выше схеме (рисунок 2.11). Изначально боксит подвергали дроблению до фракции минус 0,147мм. Температурный интервал обжига составлял $900-1000^\circ\text{C}$. Он был выбран с целью обеспечения высокой скорости перевода SiO_2 в раствор при относительно низкой скорости перехода оксида алюминия (рисунки 3.20-3.21).

Рисунок 3.20 - Влияние температуры обжига боксита на извлечение SiO_2 Рисунок 3.21 - Влияние температуры обжига боксита на извлечение Al_2O_3

Дополнительно была проведена серия опытов в аналогичных условиях на обожженном боксите при температуре 975 °C. По экспериментальным данным были подобраны уравнения регрессии с высоким коэффициентом корреляции, первые производные от которых соответствовали скоростям извлечения Al_2O_3 и SiO_2 в раствор. На рисунке 3.22 представлено соотношение изменения скоростей от температуры обжига на нулевой момент времени.

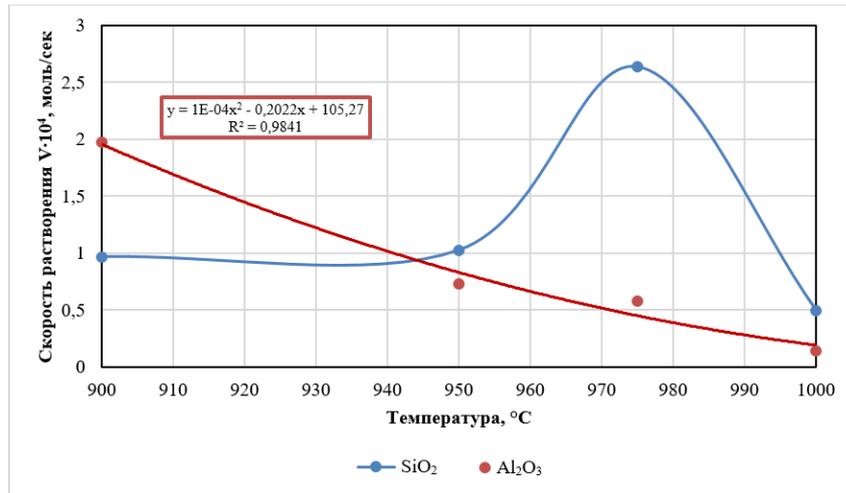


Рисунок 3.22 - Влияние температуры обжига на активацию

После стадии обескремнивания был получен, как и с бокситами месторождений Северной Онеги, бокситовый концентрат, состав которого приведен в таблице 3.8.

Таблица 3.8 - Состав бокситового концентрата, %

| П.П.П. | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | Na ₂ O | CaO | μ _{Si} |
|--------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|-------------------|------|-----------------|
| 1,03 | 52,94 | 2,38 | 33,57 | 0,03 | 0,47 | 22,2 |

Проведя анализ полученных результатов было сделано предположение о том, что для получения качественного бокситового концентрата, исключаящего большие потери глинозёма, боксит перед проведением обескремнивания следует подвергать термической активации при $T=950\div 1000$ °C. При этом с ростом температуры обжига время температурной выдержки следует сокращать.

С целью изучения влияния оксида кальция на процесс обескремнивания огарка был проведен ряд экспериментов. Для этого боксит Ухтинского месторождения подвергался обжигу совместно с известняком при температуре 975 °C. Затем снимались кинетические зависимости перехода компонентов от времени при обескремнивании в «стандартных» условиях (таблица 3.9).

Таблица 3.9 - Результаты обескремнивания боксита, обожженного совместно с известняком

| Добавка в пересчете на CaO, % | Содержание компонента, г/дм ³ | Продолжительность, мин | | | |
|-------------------------------|--|------------------------|-------|-------|-------|
| | | 15 | 30 | 45 | 60 |
| 5 | Al ₂ O ₃ | 1,77 | 1,83 | 2,96 | 1,8 |
| | SiO ₂ | 1,83 | 2,15 | 3,75 | 2,15 |
| | Na ₂ O _к | 150,2 | 151,1 | 150,1 | 150,6 |
| 10 | Al ₂ O ₃ | 1,77 | 2,06 | 2,59 | 2,84 |
| | SiO ₂ | 1,73 | 2,33 | 2,5 | 2,7 |
| | Na ₂ O _к | 151,1 | 151,1 | 151,4 | 151,1 |
| 15 | Al ₂ O ₃ | 2,15 | 2,34 | 2,75 | 2,8 |
| | SiO ₂ | 1,13 | 1,23 | 1,9 | 1,9 |
| | Na ₂ O _к | 143,4 | 143,4 | 143,5 | 143,5 |

Для более наглядного представления извлечения диоксида кремния в раствор обратимся к рисунку 3.23. Все эксперименты проводились в так называемых «стандартных» условиях.

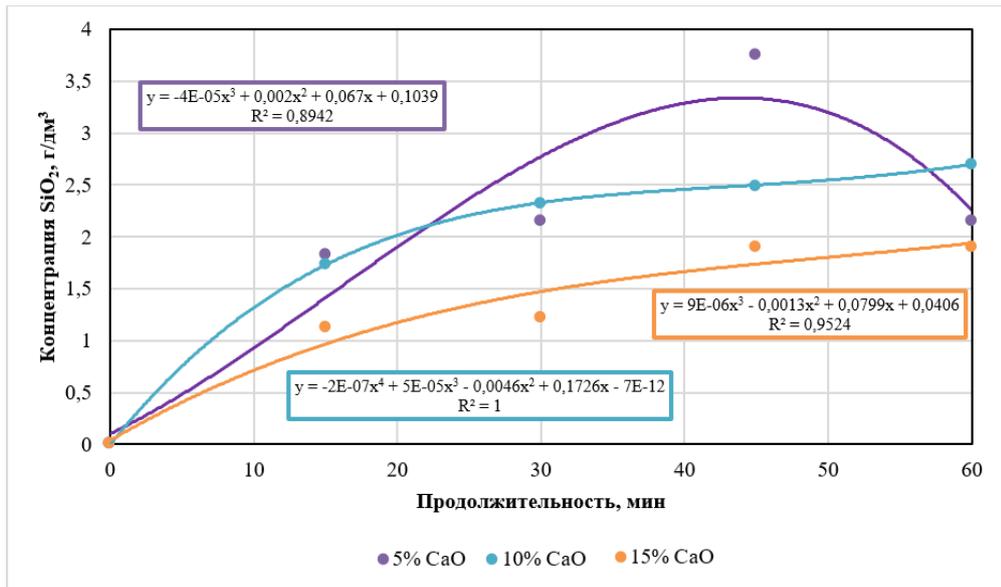


Рисунок 3.23 – Кинетика обескремнивания в зависимости от количества CaO

Исходя из функциональной зависимости максимального значения перехода диоксида кремния в раствор от дозировки оксида кальция была построена графическая зависимость (рисунок 3.24).

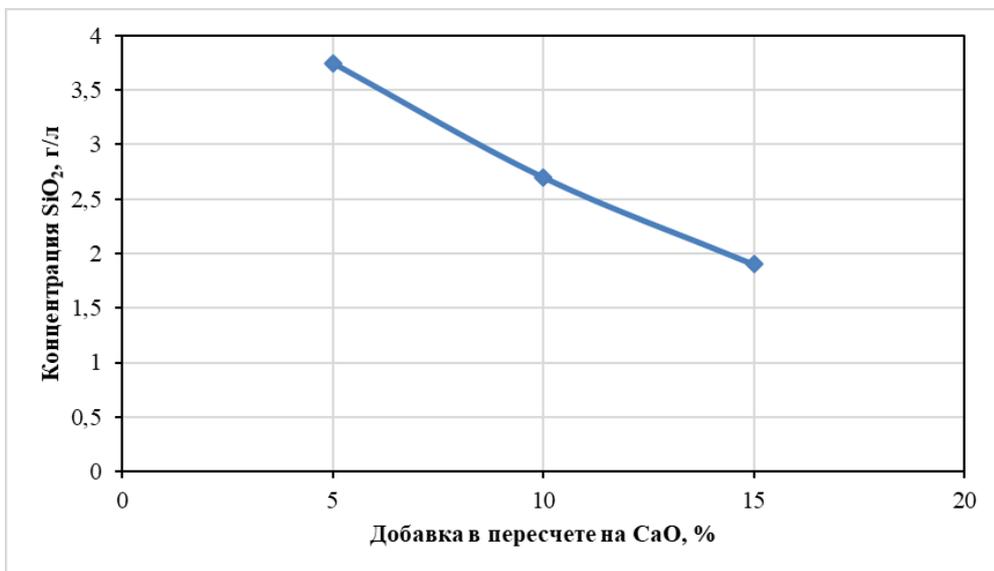


Рисунок 3.24 – Содержание диоксида кремния в растворе в зависимости от добавки оксида кальция

Можно предположить, что в процессе обжига боксита с известняком, с последующей стадией обескремнивания, протекают реакции, в которых CaO, образующийся в процессе разложения известняка, взаимодействует с алюмо- и кремнийсодержащими компонентами, с образованием гидрогранатов, термодинамически прочных соединений.

3.4 Роль СаО при автоклавном выщелачивании бокситового концентрата

Известно, что SiO_2 бокситов/бокситовых концентратов при их автоклавном вскрытии связывается в ГАСН совместно с Al_2O_3 и Na_2O , которые уходят со шламом в отвал. Величина потерь ценных компонентов определяется в основном кремниевым модулем. Одним из известных способов, позволяющим повысить глубину и скорость извлечения Al_2O_3 из бокситового концентрата, является применение добавок СаО. Для большинства бокситов отечественного производства оптимальной добавкой СаО является диапазон 3-4% от массы сухого боксита. Предлагается проводить автоклавное выщелачивания концентрата, при повышенной дозировке СаО с последующей обработкой шлама содовыми растворами, с целью доизвлечения глинозёма. В работе исследовалось влияние оксида кальция на показатели автоклавного выщелачивания концентрата с кремниевым модулем 12,3, наработанного ранее из бокситов Северной Онеги (таблица 3.10).

Наглядное представление извлечения глинозёма из бокситового концентрата и содержание щелочи в шламе приведено на рисунке 3.25.

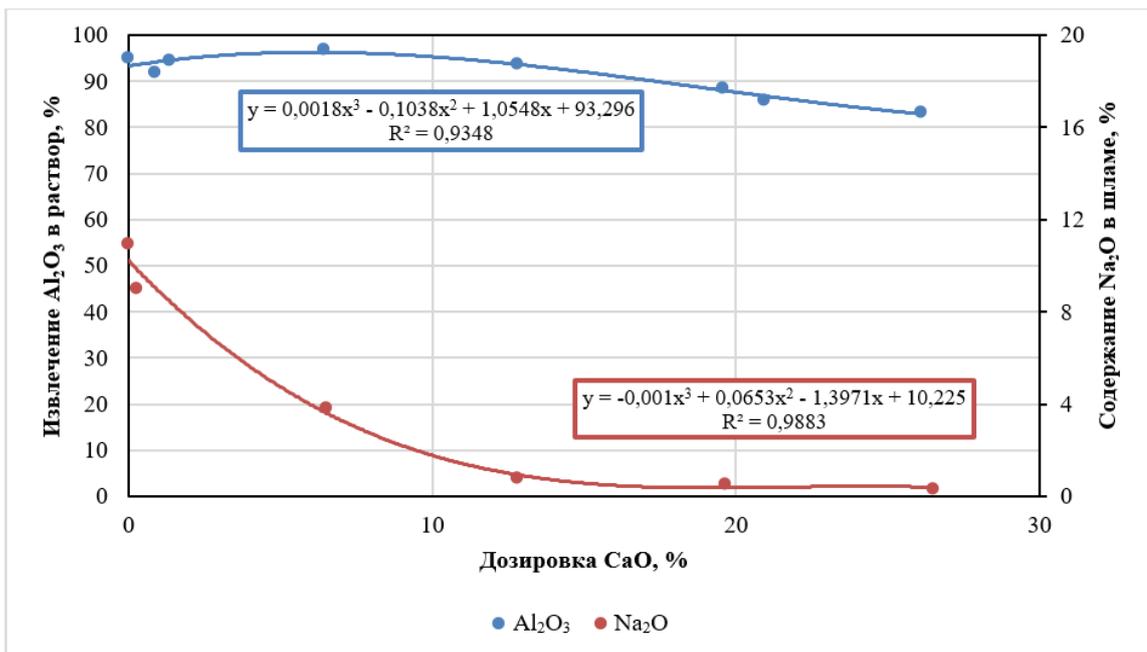


Рисунок 3.25 – Влияние дозировки СаО на извлечение глинозёма и содержание щелочи в шламе

Таблица 3.10 - Показатели автоклавного выщелачивания концентрата с различной дозировкой CaO

| Дозировка CaO, % | Содержание в красном шламе, % | | | | | | | | Состав раствора, г/дм ³ | | | | Извлечение Al ₂ O ₃ , % от теоретически возможного |
|------------------|-------------------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|-------------------|-------|--------------------------------|------------------|------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|------------------|--|
| | П.П.П. | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | Na ₂ O | CaO | Cr ₂ O ₃ | TiO ₂ | Na ₂ O _к | Na ₂ O _{уг} | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | |
| 0 | 5,75 | 24,3 | 14,3 | 18,4 | - | 5,75 | - | 12,6 | 284,45 | - | 278,15 | 5,035 | 94,49 |
| 0,50 | 13,7 | 22,5 | 10,2 | 11,8 | - | 5,9 | - | 10,9 | 251,1 | 21,7 | 267,7 | 4,8 | 89,23 |
| 1,00 | 16,2 | 22,3 | 9,5 | 15,6 | - | 6,7 | - | 10,2 | 245 | 24,7 | 260,9 | 4,08 | 91,59 |
| 1,50 | 11,38 | 20,58 | 11,45 | 16,75 | - | 8,41 | - | - | 277,86 | - | 272,03 | 3,56 | 94,55 |
| 2,00 | 19,7 | 22,6 | 7,7 | 11,8 | - | 7,8 | - | 8,2 | 230,4 | 17,6 | 252,8 | 3,75 | 87,35 |
| 2,50 | 13,6 | 23,1 | 9,6 | 14,2 | - | 8,4 | - | 10,1 | 245,0 | 24,7 | 260,1 | 3,96 | 90,29 |
| 3,00 | 18,5 | 21,2 | 8,2 | 12,3 | - | 11,1 | - | 8,1 | 254,2 | 18,6 | 263,5 | 3,82 | 89,29 |
| 6,60 | 0,9 | 21,2 | 15,7 | 18,1 | 3,9 | 25,1 | 2,9 | 12,0 | 277,4 | - | 260,0 | 4,1 | 97,14 |
| 13,13 | 11,8 | 18,2 | 12,7 | 12,1 | 0,8 | 35,8 | 1,2 | 8,6 | 306,9 | - | 277,8 | 4,1 | 93,94 |
| 19,79 | 14,6 | 19,8 | 11,7 | 10,0 | 0,4 | 37,5 | 1,8 | 6,5 | 285,2 | - | 258,5 | 1,96 | 89,52 |
| 21,21 | 21,9 | 19,0 | 7,8 | 7,9 | 4,6 | 29,7 | 1,4 | - | 297,6 | 6,2 | 261,6 | 1,85 | 86,95 |
| 26,38 | 18,92 | 20,2 | 10,47 | 7,82 | - | 38,32 | 1,52 | 5,05 | 272,55 | - | 243,87 | 0,9 | 83,79 |

Увеличение содержания CaO приводит к незначительному уменьшению извлечения глинозема и резкому снижению потерь щелочи со шламом. Образцы красных шламов подвергались РФА. Для всех проб были записаны дифрактограммы в интервале 2θ от 3 до 90 градусов. На рисунках 3.26-3.28 приведены дифрактограммы красных шламов с постепенным изменением дозировки CaO. Для наглядного представления были выбраны наиболее значимые отрезки дифрактограмм.

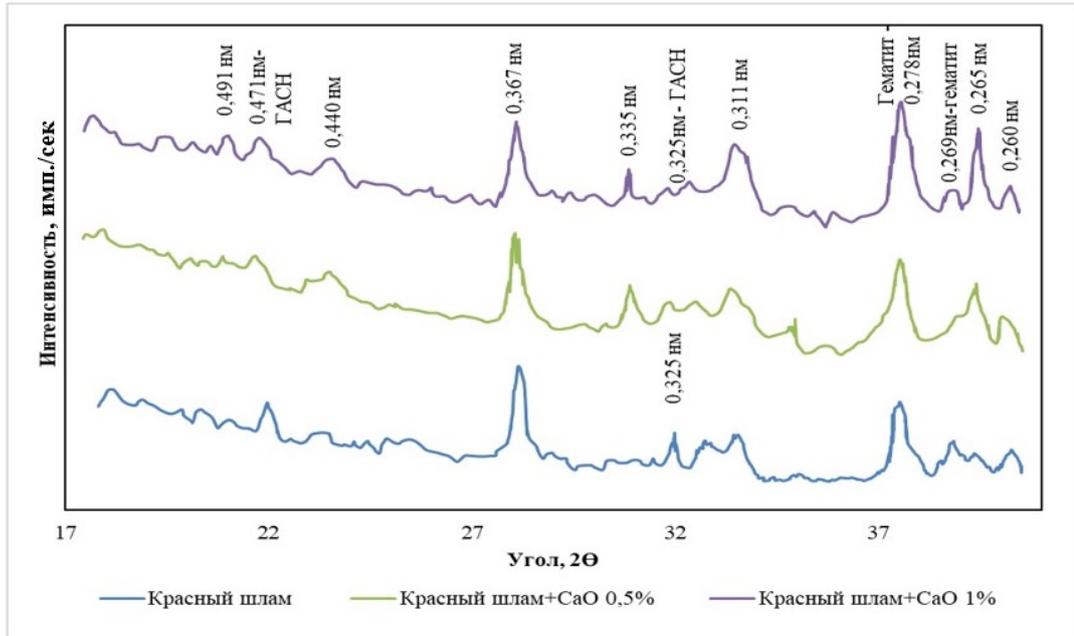


Рисунок 3.26 – Дифрактограммы красных шламов после выщелачивания

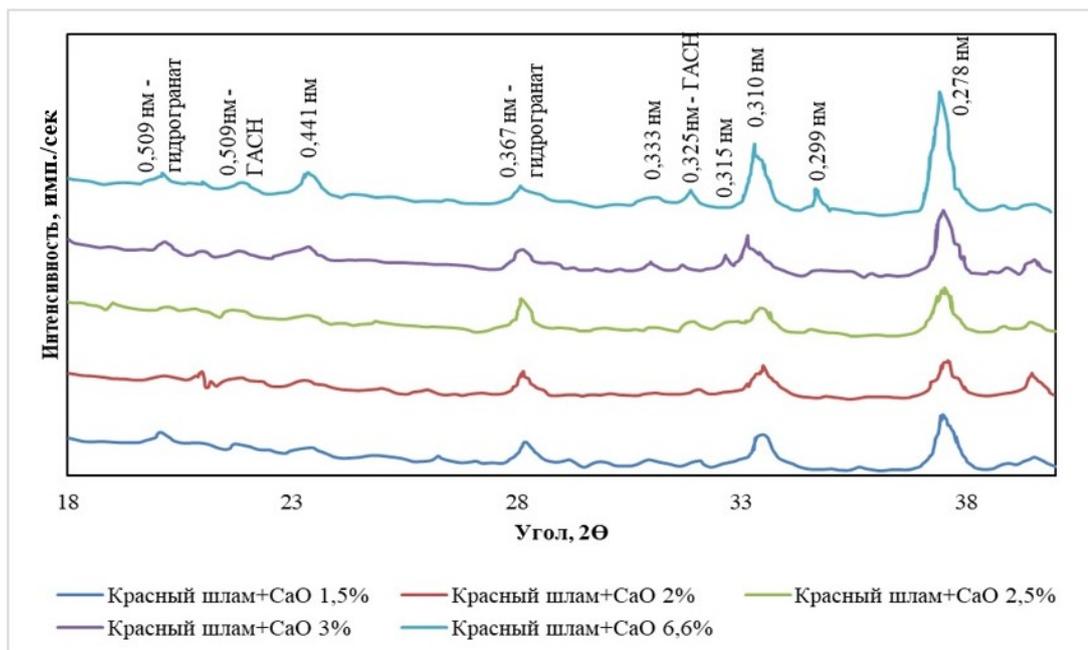


Рисунок 3.27 – Дифрактограммы красных шламов после выщелачивания

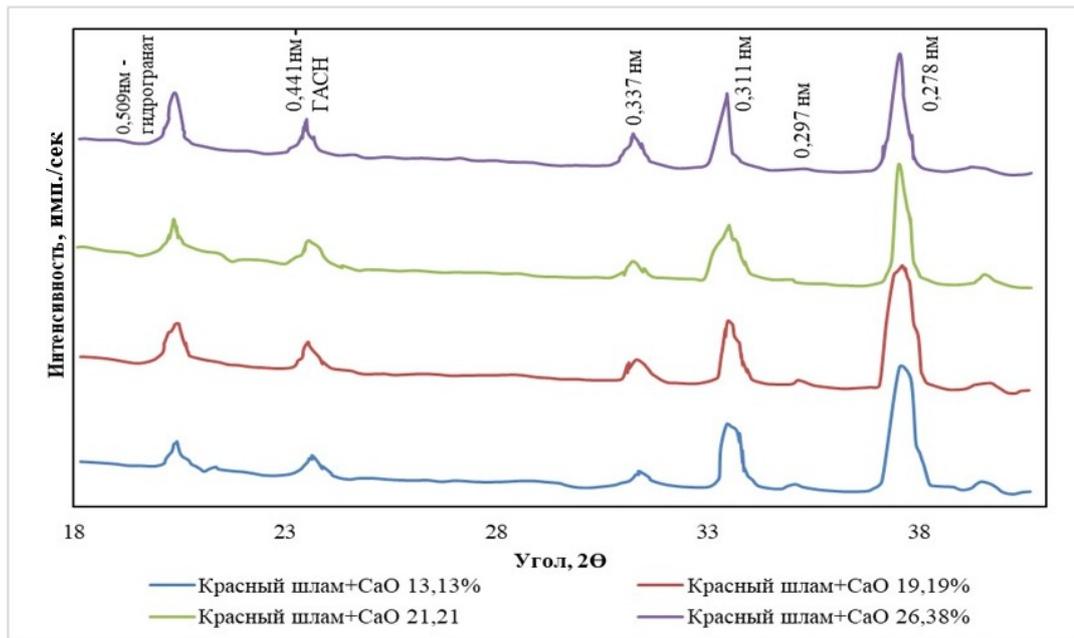


Рисунок 3.28 – Дифрактограммы красных шламов после выщелачивания

Анализ дифрактограмм (рисунки 3.26-3.28), графика (рисунок 3.25) и таблицы 3.10 позволил установить следующее:

- Пробы №1 и 2, соответствующие номеру по порядку в таблице 3.9, где красный шлам, получен после выщелачивания концентрата без добавления CaO. Большое количество рефлексов слабой и средней интенсивности говорит о плохой раскристаллизованности проб.
- Анализ рефлексов показывает, что в данных пробах присутствуют два типа ГАСН (содалита и канкренин). О количественном соотношении между этими ГАСН можно судить по соотношению интенсивности рефлексов: 0,63 нм; 0,47 нм и 0,323 нм. Если их интенсивности имеют примерно одинаковую величину, то и эти ГАСН присутствуют примерно в равных количествах. Если интенсивность рефлекса 0,63 нм больше, чем интенсивность двух других рефлексов, то содалитовый ГАСН преобладает. Есть небольшое количество гематита (0,269 нм; 0,184 нм).
- Проба № 3 (дозировка CaO - 0,5%) имеет очень сложный состав, который четко идентифицировать трудно. Присутствует два типа ГАСН, содалит преобладает над канкренином. Начинается образование гидрогранатов, т.к. появляется новая фаза - гидросиликат кальция. Самый интенсивный рефлекс (0,269 нм) соответствует гематиту, можно предположить, что $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ вступает в реакцию. Высокая интенсивность рефлексов 0,278 нм и 0,265 нм объясняется присутствием $\alpha\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$.
- Проба № 4 (дозировка CaO - 1,0%) аналогична предыдущей, отличием является наличие рефлексов гидрограната.

- В пробах №5-9 происходит увеличение количества гидрограната и совершенствование его структуры со стабилизацией в кубической модификации и содержанием $\text{SiO}_2=0,5$ моль. К пробе № 9 четко определяются три фазы: гидрогранат с $0,5\cdot\text{SiO}_2$ и два типа ГАСН.

- Максимальное количество гидрограната и наиболее совершенная его структура наблюдается в пробе №13 – с добавкой CaO – 26,38% (рисунок 3.26).

- Начиная с пробы №10, проходит граница, после которой существуют и развиваются две фазы, а именно: гидрогранат (кубический) с $0,5\cdot\text{SiO}_2$, хорошо окристаллизованный в большом количестве, и Na-Ca гидроалюмосиликат также кубический.

Наработанный концентрат на бокситах Среднего Тимана, в присутствии добавок CaO варьируемых в пределах 0÷20% от навески боксита, подвергался выщелачиванию по способу Байера при соблюдении следующих технологических параметров, аналогичных для выщелачивания концентрата, наработанного на бокситах Северной Онеги: температура 240°C; экспозиции 2 часа и каустический модуль $\alpha_k=3,5$. Полученные результаты отображены на рисунке 3.29.

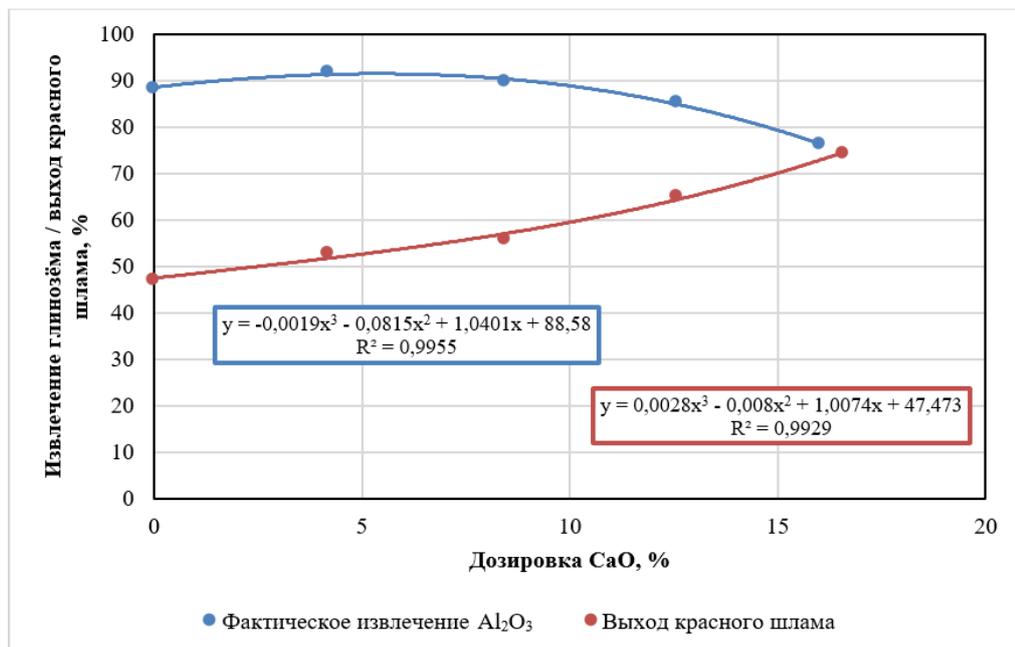


Рисунок 3.29 – Извлечение Al_2O_3 и выход шлама после выщелачивания концентрата с различными дозировками CaO

Как и следовало ожидать, при выщелачивании качественного бокситового концентрата прослеживается четкая тенденция к увеличению извлечения глинозёма при добавке оксида кальция до 4%, однако при дальнейшем увеличении количества CaO происходит падение извлечения оксида алюминия. Одновременно с внесением оксида кальция происходит

равномерное возрастание выхода шлама. По результатам РФА были получены дифрактограммы красных шламов, представленных на рисунке 3.30.

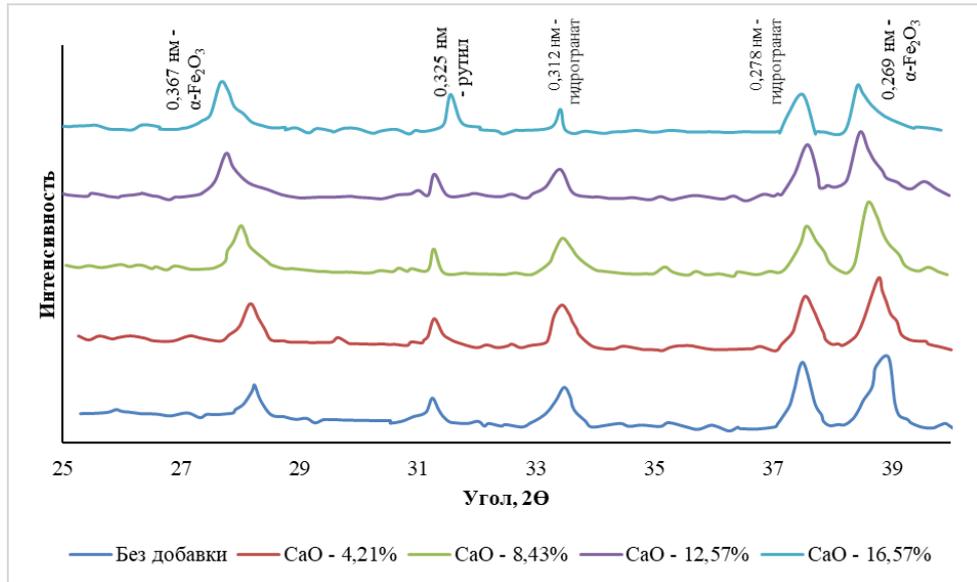


Рисунок 3.30 – Дифрактограммы красных шламов с различной дозировкой CaO в % от веса боксита

По полученным результатам можно судить о том, что при выщелачивании бокситового концентрата без добавления CaO прослеживается одна хорошо идентифицируемая кристаллическая фаза – гематит.

При внесении 4,21% оксида кальция, что соответствует максимальному извлечению глинозёма, в шламе уже появляются такие фазы как: гидроалюминат, гидрогранат и гидроксид кальция в чистом виде. Увеличение добавки CaO до 8,43% приводит к значительному возрастанию количества гидрограната. Аморфная фаза представлена в основном ГАСН. Дальнейшее увеличение дозировки CaO до 12,6% и 16,6% приводит к улучшению окристаллизованности гидрограната ($\text{SiO}_2=0,4$ моль). Согласно графической зависимости (рисунок 4.19) на кривой, отражающей извлечение глинозёма, видно, что оно не превышает 91% от теоретически возможного. Это является недостаточным для данной технологии. В этой связи была сделана попытка доизвлечь глинозём из красного шлама обработкой его содовыми растворами. В результате был получен шлам с низким содержанием щелочи, однако, высокого доизвлечения глинозёма из кека достичь не удалось. Были предприняты попытки повысить извлечение оксида алюминия за счет увеличения соотношения Ж:Т от 2,5 до 10, которое привело к некоторому увеличению извлечения, однако, суммарное извлечение по двум стадиям осталось низким (ниже на 7% от теоретически возможного).

В данных условиях было принято решение увеличить температуру на стадии автоклавного выщелачивания бокситового концентрата. В качестве материала использовался наработанный ранее концентрат, полученный из бокситов Ухтинского месторождения.

Результаты вскрытия бокситового концентрата в автоклавных условиях при температурах 265 °С и 280 °С представлены в таблицах 3.11 и 3.12.

Анализ полученных результатов позволяет сказать об удовлетворительном вскрытии бокситового концентрата. Стоит отметить, что содержание Al_2O_3 в шламе значительно выше желаемых значений. Существует устойчивая тенденция: увеличение дозировки CaO приводит к увеличению Al_2O_3 в отвал. Также с ростом количества CaO увеличиваются потери при прокаливании шлама. Анализ по жидкой фазе позволяет говорить об удовлетворительном выщелачивании. С увеличением дозировки CaO улучшается обескремнивание раствора. Повышение температуры процесса автоклавного выщелачивания до 280 °С показало, что выявленные ранее тенденции и зависимости при изменении дозировки CaO сохраняются (таблица 3.12)

Зачастую бокситы содержат алюможелезистые соединения. Например, алюмогетит образуется в результате замещения железа алюминием в гетите [2,49,50,103]. Данный минерал является трудно вскрываемым, при его гидрохимической переработке практически нельзя извлечь из него глинозем [66,67,69].

Повышение температуры автоклавного выщелачивания бокситового концентрата является одним из наиболее эффективных путей интенсификации способа Байера [74,91]. Проведение выщелачивания при более высоких температурах (300°С и выше) позволяет в ряде случаев отказаться от интенсификации процесса за счет введения добавок и достичь высокого уровня извлечения оксида алюминия в раствор даже при переработке трудно вскрываемых бокситов. Сильными сторонами данного способа являются: значительное сокращение продолжительности проведения процесса выщелачивания при повышении процента извлечения глинозёма; снижение каустического модуля алюминатного раствора и концентрации обратного раствора, что в свою очередь повышает эффективность оборота щелочи; для твердой фазы (красного шлама) улучшаются седиментационные свойства. В то же время имеются и слабые стороны, к которым можно отнести: необходимость разработки и создания новых конструкционных материалов и соответствующей аппаратуры для применения технологии в промышленных масштабах.

Таблица 3.11 - Автоклавное выщелачивание бокситового концентрата при температуре 265°C

| Дозировка CaO, % | Содержание в красном шламе, % | | | | | | | Извлечение Al ₂ O ₃ , % | Состав раствора, г/дм ³ | | | | | α _к | μ _{Si} |
|------------------|-------------------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|-------------------|------|------------------|---|------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|----------------|-----------------|
| | П.П.П. | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | Na ₂ O | CaO | TiO ₂ | | Фактическое | Na ₂ O _{об} | Na ₂ O _к | Na ₂ O _{ур} | Al ₂ O ₃ | | |
| 0 | 4,80 | 12,03 | 1,30 | 69,7 | 2,31 | 0,6 | 10,5 | 89,12 | 323,7 | 296,0 | 27,7 | 302,6 | 0,97 | 1,61 | 312 |
| 4 | 10,45 | 9,29 | 1,66 | 60,2 | 3,08 | 7,1 | 10,2 | 91,02 | 308,7 | 282,9 | 25,8 | 287,0 | 0,43 | 1,62 | 667 |
| 8 | 10,09 | 10,72 | 3,06 | 51,5 | 2,60 | 12,6 | 10,1 | 86,89 | 323,7 | 282,9 | 40,8 | 285,1 | 0,35 | 1,63 | 814 |
| 12 | 10,70 | 11,39 | 3,04 | 47,9 | 1,78 | 16,4 | 9,3 | 85,04 | 308,7 | 286,7 | 22,1 | 272,2 | 0,27 | 1,73 | 1008 |
| 16 | 11,27 | 12,03 | 3,34 | 44,9 | 0,54 | 19,7 | 8,1 | 83,14 | 301,1 | 275,1 | 26,0 | 275,3 | 0,60 | 1,64 | 459 |

Таблица 3.12 - Автоклавное выщелачивание бокситового концентрата при температуре 280 °С

| Дозировка CaO, % | Содержание в красном шламе, % | | | | | | | Извлечение Al ₂ O ₃ , % | Состав раствора, г/дм ³ | | | | | α _к | μ _{Si} |
|------------------|-------------------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|-------------------|-------|------------------|---|------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|----------------|-----------------|
| | П.П.П. | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | Na ₂ O | CaO | TiO ₂ | | Фактическое | Na ₂ O _{об} | Na ₂ O _к | Na ₂ O _{ур} | Al ₂ O ₃ | | |
| 0 | 0,12 | 4,62 | 0,95 | 80,2 | 0,57 | 0,60 | 8,2 | 96,37 | 308,7 | 271,3 | 37,4 | 254,8 | 3,90 | 1,75 | 65 |
| 4 | 0,27 | 6,56 | 2,40 | 69,7 | 0,50 | 8,56 | 7,5 | 94,07 | 316,2 | 279,0 | 37,2 | 295,0 | 1,33 | 1,56 | 222 |
| 8 | 0,44 | 7,84 | 3,28 | 61,8 | 0,42 | 13,97 | 6,5 | 92,00 | 308,7 | 286,7 | 22,0 | 258,7 | 1,37 | 1,82 | 189 |
| 12 | 0,73 | 9,45 | 3,10 | 53,6 | 0,23 | 18,05 | 5,7 | 83,89 | 308,7 | 286,7 | 22,0 | 254,8 | 1,37 | 1,85 | 186 |
| 16 | 0,96 | 12,67 | 2,83 | 48,3 | 0,28 | 21,00 | 4,9 | 83,46 | 316,2 | 282,8 | 33,4 | 254,8 | 1,20 | 1,82 | 212 |

Как было показано выше, при применении добавки извести более 4% для переработки трудно вскрываемых бокситов происходит дополнительное извлечение глинозёма, однако, возрастают его потери с красным шламом, в виде гидрогранатов [29]. Повышение эффективности использования CaO значительно возрастает с ростом температуры автоклавного выщелачивания [23-25]. В способе Байера определенное количество CaO подается при проведении выщелачивания концентрата. Рациональным решением является ввод известняка на стадии обжига боксита, тем самым исключив отдельную стадию обжига CaCO₃ и гашения обожжённого материала.

3.5. Роль CaO при проведении содовой обработки красного шлама

Для изучения возможности доизвлечения глинозема из шлама, полученного при автоклавном выщелачивании концентрата, наработанного из боксита месторождения Северной Онеги, с максимальной дозировкой оксида кальция (26,4%), он подвергался обработке содовыми растворами с концентрацией [Na₂O]_{уг}=50 г/дм³, при температуре 95 °С, Ж:Т=5:1. Продолжительность обработки соответствовала 2, 4 и 6 часам (таблица 3.13). Для каждой серии экспериментов, с целью получения достоверных результатов, проводились параллельные опыты.

Таблица 3.13 - Результаты обработки красного шлама содовыми растворами

| Наименование | | Продолжительность выщелачивания, час | | | | | | | | |
|---|---------------------------------|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--|
| | | 2 | | | 4 | | | 6 | | |
| Содержание компонента в красном шламе, % | П.П.П. | 19,37 | 19,25 | 18,88 | 19,66 | 20,09 | 18,59 | 19,84 | 19,66 | |
| | Al ₂ O ₃ | 16,84 | 16,87 | 14,65 | 16,39 | 16,31 | 14,65 | 16,22 | 16,22 | |
| | SiO ₂ | 9,04 | 9,16 | 8,5 | 8,97 | 8,97 | 8,91 | 8,97 | 9,25 | |
| | Na ₂ O | 0,6 | 0,65 | 0,22 | 0,72 | 1,08 | 0,22 | 0,65 | 0,7 | |
| | CaO | 34,71 | 34,86 | 36,6 | 34,71 | 34,43 | 35,72 | 34,66 | 34,86 | |
| | Cr ₂ O ₃ | 1,48 | 1,44 | 1,69 | 1,41 | 1,41 | 1,69 | 1,42 | 1,4 | |
| | TiO ₂ | - | - | 6,05 | - | - | 6,05 | - | - | |
| | Fe ₂ O ₃ | 9,46 | 9,41 | 9,58 | 9,71 | 9,33 | 9,96 | 9,38 | 9,34 | |
| Состав раствора, г/дм ³ | Na ₂ O _к | 9,7 | 10,2 | 12,4 | 11,7 | 9,9 | 12,4 | 11,5 | 11,7 | |
| | Al ₂ O ₃ | 8,3 | 8,4 | 5,78 | 9,2 | 9,1 | 6,58 | 9,5 | 9,4 | |
| | SiO ₂ | 0,79 | 0,88 | 0,19 | 0,8 | 0,75 | 0,24 | 0,88 | 0,85 | |
| | α _к | 1,92 | 2 | 3,53 | 2,09 | 1,79 | 3,1 | 1,99 | 2,05 | |
| | α _{ко} | 10,5 | 9,54 | 30,4 | 11,5 | 12,1 | 27,4 | 10,8 | 11 | |
| | Na ₂ O _{уг} | 44,8 | 43,7 | 35,65 | 44,3 | 44,6 | 35,65 | 44,3 | 42,8 | |
| Извлечение Al ₂ O ₃ из красного шлама, % от содержания: | В красном шламе | 26 | 25,47 | 40,92 | 29,83 | 27,33 | 43,17 | 28,12 | 27,81 | |
| | В концентрате | 5,26 | 5,16 | 9,2 | 6,03 | 5,53 | 9,71 | 5,69 | 5,62 | |
| Суммарное извлечение Al ₂ O ₃ по двум переделам, % | Фактическое | 83,86 | 83,75 | 86,14 | 84,63 | 84,13 | 86,65 | 84,29 | 84,22 | |
| | От теоретически возможного | 91,76 | 91,64 | 93,12 | 92,6 | 92,06 | 93,68 | 92,23 | 92,15 | |

Анализ экспериментальных данных (таблица 3.10) позволил установить, что при проведении содовой обработки красного шлама возможно частично перевести карбонатную щелочь в каустическую при одновременном доизвлечении 26÷43% глинозема из шлама. Результаты рентгенофазового анализа твёрдой фазы, полученной после содовой обработки шлама, приведены на рисунке 3.31.

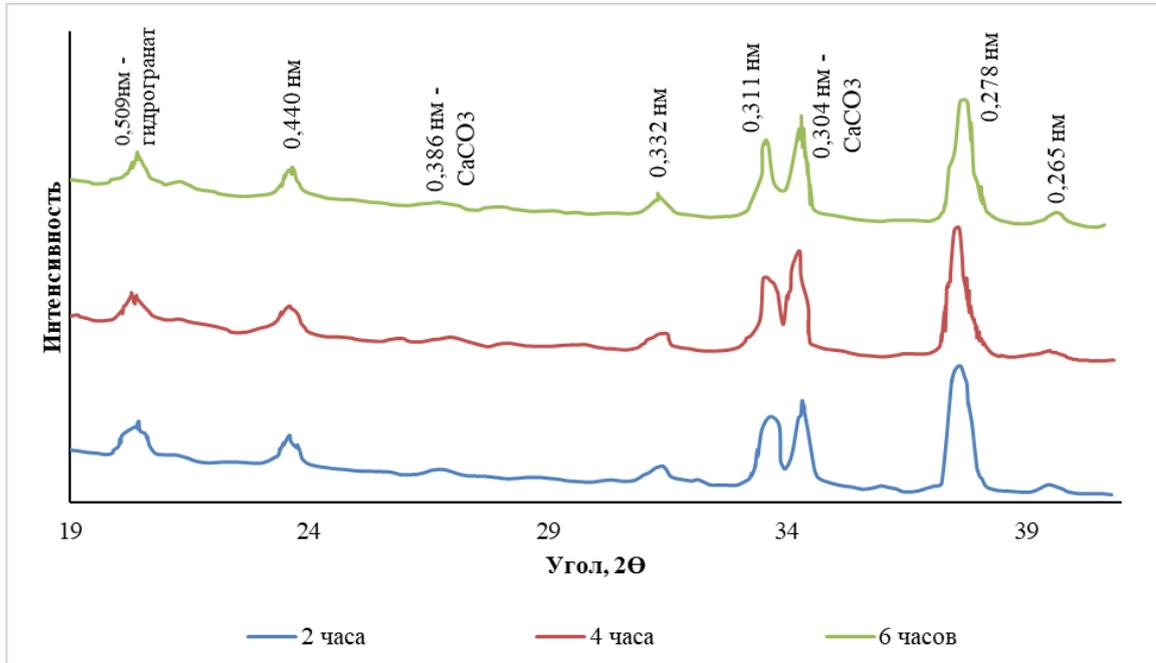


Рисунок 3.31 – Дифрактограммы продуктов выщелачивания красного шлама

Из дифрактограмм (рисунок 3.31) следует, что независимо от продолжительности содовой обработки шлама, твёрдая фаза представлена кварцитом и карбонатом кальция в виде кальцита. Анализ полученных данных позволяет сделать вывод, что двухстадийное выщелачивание бокситовых концентратов позволяет снизить потери щелочи со шламом, а дальнейшие исследования следует направить на повышение сквозного извлечения глинозёма, предпосылки которого имеются благодаря наличию в шламах железистых гидрогранатов.

3.6 Обработка красных шламов по технологии «Calcification-carbonization»

Для опробования одной из современных, развиваемой китайскими учёными, технологий «calcification-carbonization» [119,120,132,133] использовался промышленный красный шлам УАЗ¹. Рисунок 3.32 представляет внешний вид красного шлама.

¹Данный красный шлам был привезен Бажиным В.Ю. в Горный университет и предоставлен для исследований.



Рисунок 3.32 – Красный шлам: а) до сушки; б) после сушки

Красный шлам с исходной влажностью 36,5% подвергался сушке до постоянства массы, квартованию и анализу крупности (рисунок 3.33). Подготовленные пробы направлялись на химический и рентгенофазовый анализы в ЦКП Горного университета.

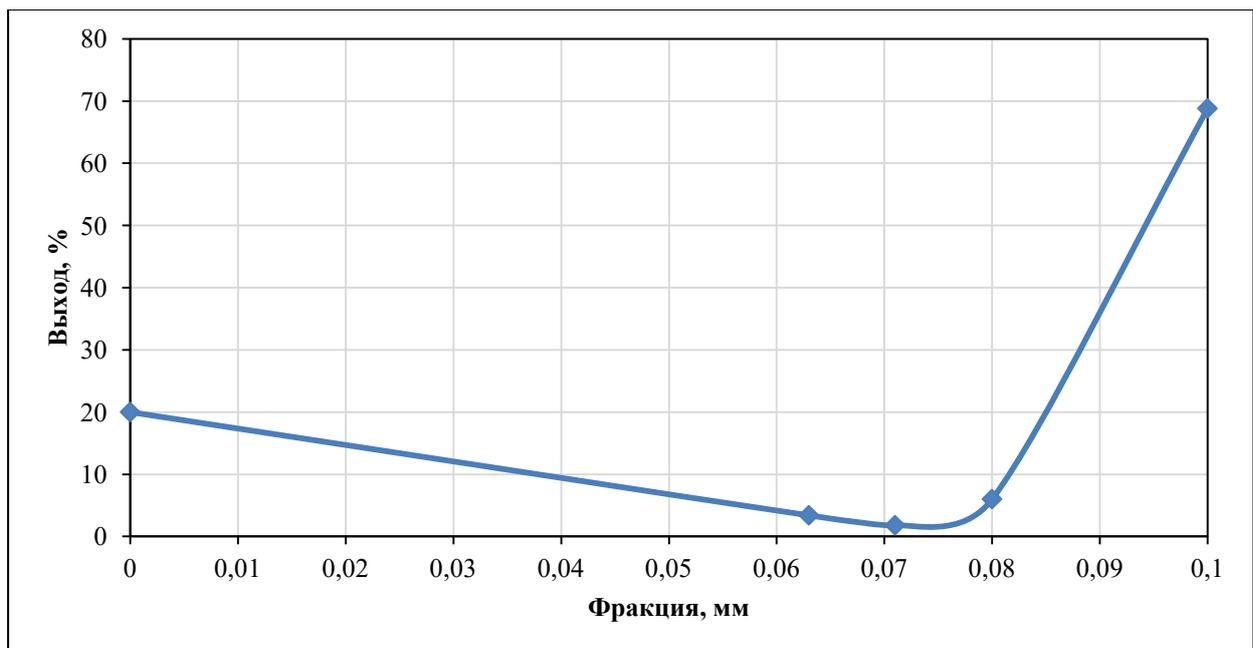


Рисунок 3.33 –Распределение по крупности образца красного шлама

По результатам, красный шлам представлен фракциями: $-0,063$ мм и $+0,08-0,1$ мм. Выбранные фракции были подвергнуты РФА (рисунок 3.34).

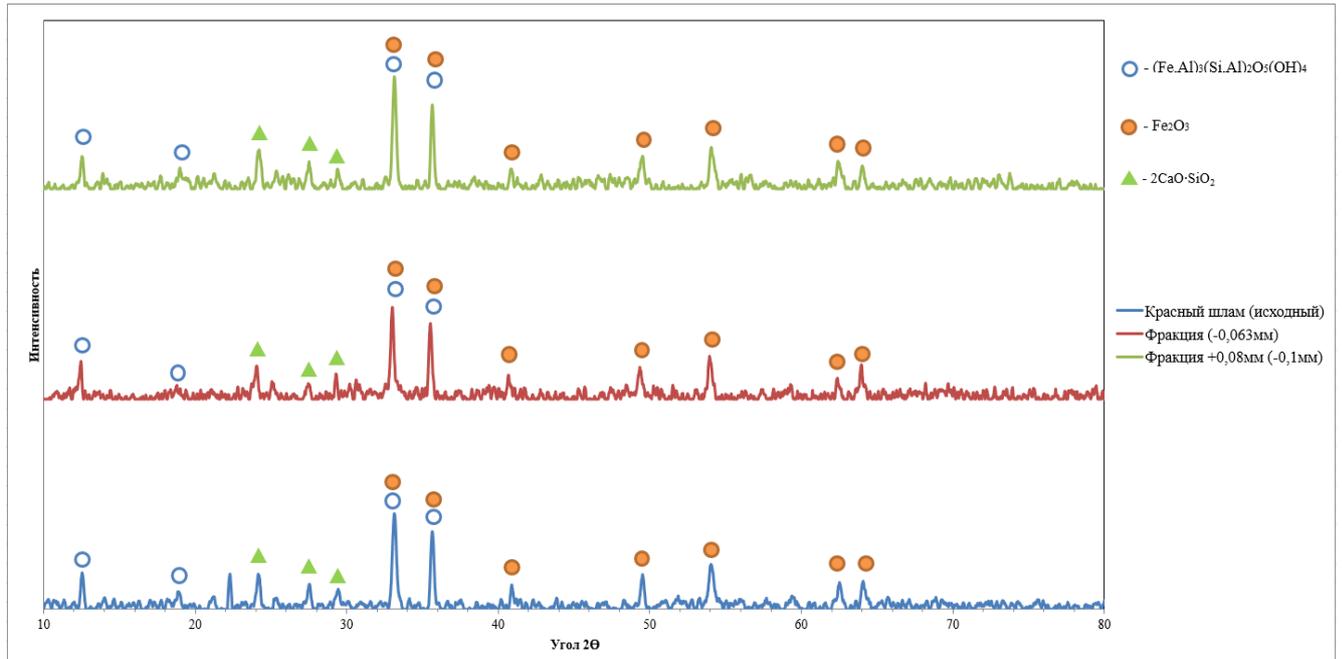


Рисунок 3.34–Дифрактограммы красного шлама различной крупности

Из дифрактограмм следует, что независимо от крупности частиц в красном шламе можно выделить три основные фазы: оксид железа (Fe_2O_3), двухкальциевый силикат ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) и железосодержащий алюмосиликат ($(\text{Fe,Al})_3(\text{Si,Al})_2\text{O}_5(\text{OH})_4$). Это говорит о постоянстве фазового состава при различной крупности материала. Химический состав красного шлама приведен в таблице 3.14.

Таблица 3.14 - Химический состав красного шлама

| Компонент | Содержание, % (по массе) | | | | | | | | | | |
|-----------|--------------------------|-------------------------|----------------|--------------|-----------------------|----------------|-------------------------|--------------|----------------------|------------------------|------------------------|
| | Fe_2O_3 | Al_2O_3 | SiO_2 | CaO | Na_2O | TiO_2 | SO_3 | MgO | K_2O | MnO | P_2O_5 |
| | 45,69 | 15,73 | 15,05 | 10,40 | 5,33 | 4,23 | 1,36 | 0,83 | 0,59 | 0,32 | 0,29 |
| | ZrO_2 | Cr_2O_3 | SrO | ZnO | CeO_2 | NiO | Sc_2O_3 | CuO | PbO | Y_2O_3 | NbO |
| | 0,053 | 0,0236 | 0,0221 | 0,0193 | 0,0184 | 0,0128 | 0,0116 | 0,0113 | 0,0093 | 0,0051 | 0,0021 |

Ранее было описано влияние добавки CaO к красному шламу при его выщелачивании содовыми растворами с целью доизвлечения глинозёма и возврата щелочи в технологическую цепочку. На данном этапе, как уже было описано в первой главе, существует несколько путей извлечения ценных компонентов. Первый, это гидрогранатовая технология, подразумевающая увеличение: дозировки извести, температуры выщелачивания и концентрации щелочи в растворе [1,10,22,23,71]. Недостатками данного направления являются: использование сверхвысоких концентраций щелочи, для более полного доизвлечения глинозёма из шлама, и разработка резервуаров, способных работать в жестких условиях. За одно автоклавное выщелачивание удастся доизвлечь глинозём и отмыть щелочь, при этом образуются железистые гидрогранаты. Второй путь - это предложенная китайскими учеными технология

«calcification-carbonization», подразумевающая обработку известковым молоком выводимого из цикла Байера красного шлама, с целью снижения содержания щелочи в шламе и связывании алюмосиликатов в гидрогранат, который поступает на вторую стадию разложения карбонизацией красного шлама, содержащего гидрогранаты [113,140,143-147].

Согласно опубликованным данным [133,137,144-147], при проведении обработки шлама известковым молоком, количество извести, рассчитанное на связывание имеющегося диоксида кремния, составляет порядка половины массы красного шлама. Оптимальная для образования гидрогранатов из алюмосиликатов температура находится в интервале 120-160 °С, отношение Ж:Т=4:1. При этом в раствор дополнительно не вносят щелочь. Время проведения обработки составляет 60 мин. Для образования железистых гидрогранатов рекомендуется использовать температурный интервал 240-280 °С.

Предложенная авторами [123,128,132,136] технология ранее не опробовалась на красных шламах отечественного производства, в связи с этим были проведены исследования, в которых красный шлак подвергали обработке известковым молоком в автоклавных условиях (Т=140°С, Ж:Т=4:1, CaO/SiO_{2(весовое)}=5:1. При этих условиях были сняты кинетические зависимости. Результаты химического анализа твёрдой фазы представлены в таблице 3.15 и на рисунке 3.35.

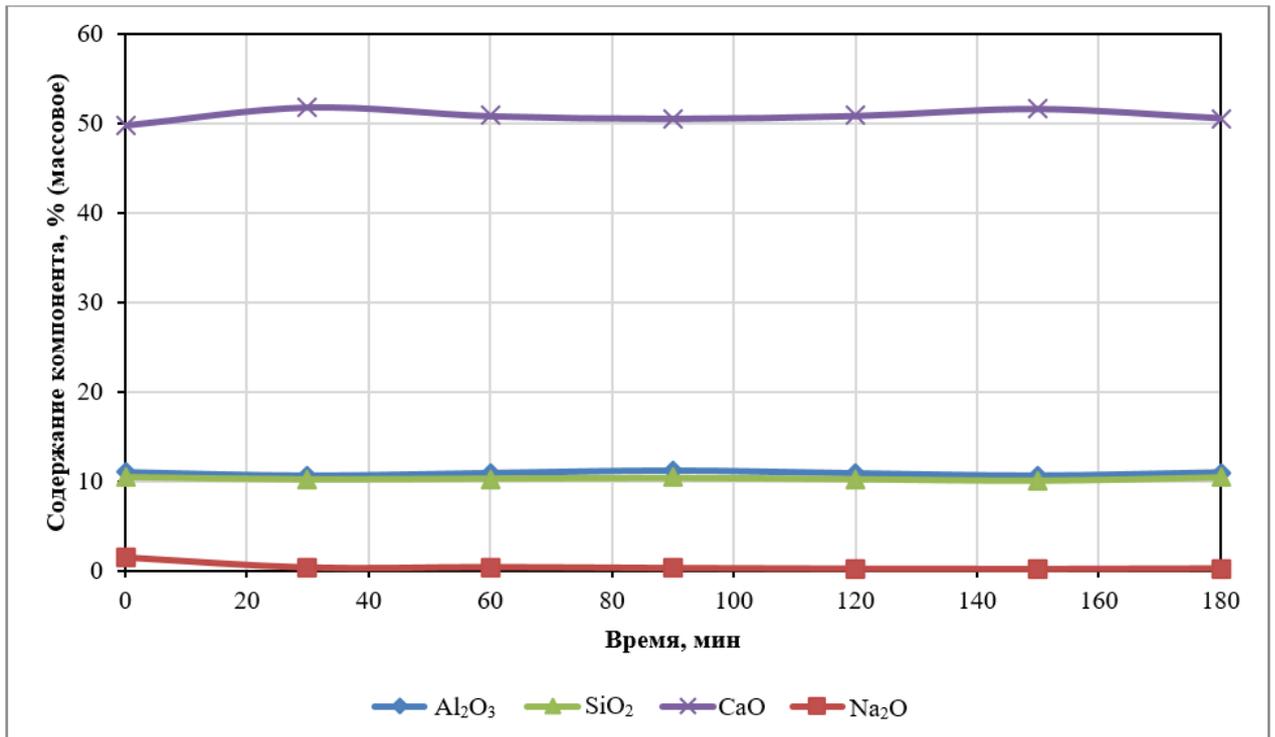


Рисунок 3.35—Изменение содержания оксида кальция и глинозёма при обработке красного шлама известковым молоком

Таблица 3.15 - Химический состав красного шлама после обработки известковым молоком

| Время, мин | Содержание компонента, % (массовое) | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------|-------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------------------|------|-------------------|-----------------|------|-------------------------------|------------------|------|------|------|------|-------------------------------|
| | CaO | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | TiO ₂ | MgO | Na ₂ O | SO ₃ | MnO | P ₂ O ₅ | K ₂ O | ZrO | SrO | ZnO | PbO | Y ₂ O ₃ |
| 0 | 49,81 | 19,83 | 10,975 | 10,42 | 4,38 | 1,39 | 1,39 | 1,04 | 0,31 | 0,2 | 0,12 | 0,04 | 0,02 | 0,01 | 0 | 0,0046 |
| 30 | 51,79 | 20,11 | 10,57 | 10,17 | 4,45 | 1,17 | 0,26 | 0,73 | 0,31 | 0,2 | 0,09 | 0,04 | 0,02 | 0,01 | 0,01 | 0,0046 |
| 60 | 50,83 | 20,62 | 10,88 | 10,26 | 4,53 | 1,2 | 0,31 | 0,59 | 0,32 | 0,22 | 0,09 | 0,04 | 0,02 | 0,01 | 0,02 | 0,0049 |
| 90 | 50,54 | 20,67 | 11,17 | 10,32 | 4,48 | 1,19 | 0,2 | 0,64 | 0,32 | 0,22 | 0,09 | 0,04 | 0,02 | 0,01 | 0,01 | 0,0055 |
| 120 | 50,85 | 20,74 | 10,85 | 10,2 | 4,48 | 1,19 | 0,13 | 0,68 | 0,32 | 0,22 | 0,08 | 0,04 | 0,04 | 0,01 | 0,03 | 0,0062 |
| 150 | 51,63 | 20,46 | 10,58 | 10,03 | 4,49 | 1,29 | 0,1 | 0,67 | 0,32 | 0,2 | 0,08 | 0,04 | 0,04 | 0,01 | 0,01 | 0,0054 |
| 180 | 50,61 | 20,54 | 10,96 | 10,38 | 4,52 | 1,33 | 0,16 | 0,7 | 0,32 | 0,21 | 0,08 | 0,04 | 0,04 | 0,01 | 0,03 | 0,006 |

На основании табличных данных построены графические зависимости изменения содержания компонентов красного шлама от времени его обработки известковым молоком в автоклавных условиях. Анализ результатов позволил констатировать, что поставленная цель – образование гидрогранатов не была достигнута. Это подтверждается и результатами РФА (рисунок 3.36).

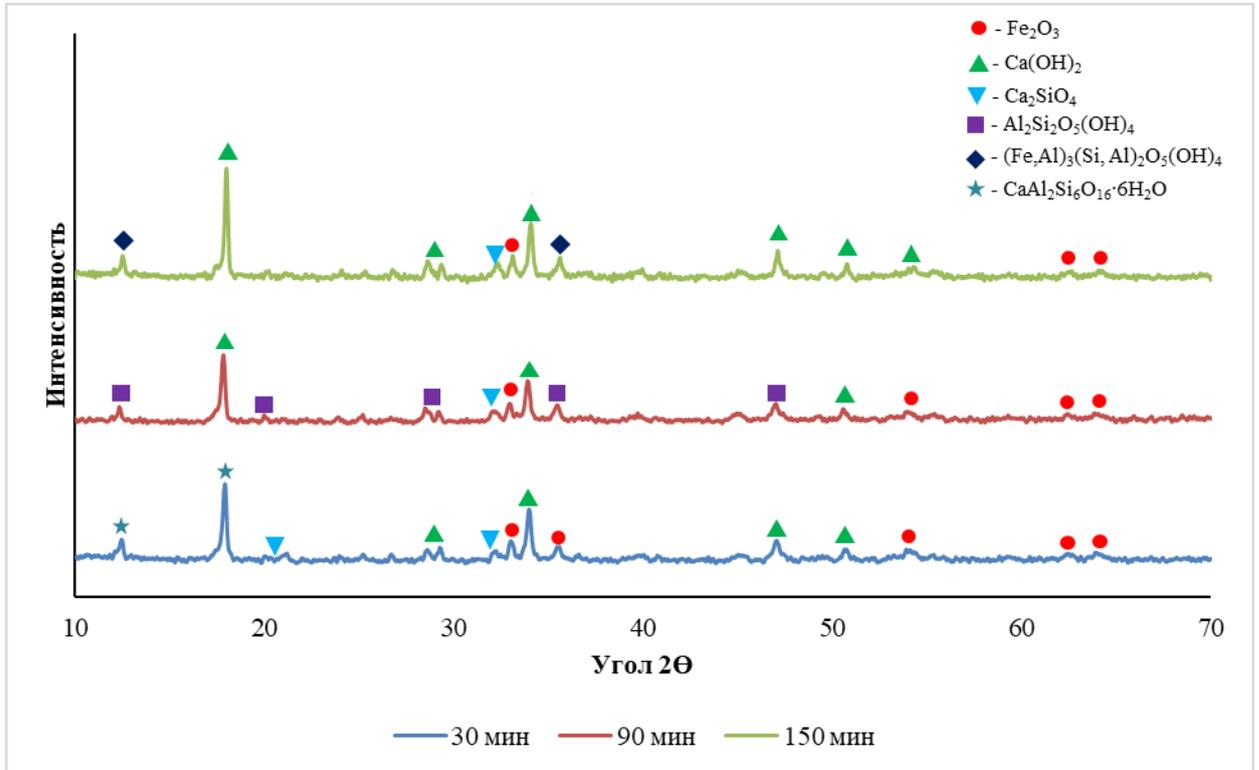


Рисунок 3.36 – Дифрактограммы красных шламов после обработки известковым молоком

Согласно полученным результатам во всех образцах присутствуют оксиды железа и кальция, кальциевый силикат. Различия состоят в фазе, содержащей оксид алюминия. Учитывая показания графика на рисунке 3.26, можно проследить следующие превращения: 30 мин - $\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 90 мин - $(\text{Fe,Al})_3(\text{Si,Al})_2\text{O}_5(\text{OH})_4$; 150 мин - $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$.

Попытка применения технологии «calcification-carbonization» к переработке красных шламов, полученных из отечественных бокситов, показала свою нецелесообразность в виду низкой конверсии ГАСН в гидрогранаты различного состава. Положительным моментом известковой обработки красного шлама является незначительное снижение содержания щелочи в твёрдой фазе. Дальнейшее исследование в данном направлении ставится под сомнение.

3.7 Выводы по третьей главе

1. Исходные высококремнистые бокситы по своему составу пригодны только для переработки по способу спекания. Одним из возможных вариантов химического обогащения исходного полиминерального сырья является применение способа «Термохимия-Байер».

2. Температура обжига боксита, позволяющая активировать кремний содержащие минералы, при незначительной пассивации оксида алюминия, зависит, прежде всего, от химического и минералогического составов, которые изменяются не только при переходе от бокситов одного месторождения к другому, но и часто в пределах одного месторождения.

3. Рациональной температурой обжига, позволяющей не только активировать исходный боксит, но и получить извлечение глинозёма, близкое к теоретически возможному, на стадии байеровского выщелачивания, следует считать 975 °С для бокситов месторождений Среднего Тимана и 1000°С для месторождений Северной Онеги, с продолжительностью температурной выдержки в пределах 15÷30 минут.

4. Обескремнивание термоактивированного боксита при повышенном соотношении Ж:Т подтвердило механизм термической активации высококремнистых бокситов.

5. В рекомендованных условиях обжига и обескремнивания бокситов низкого качества, добываемых на месторождениях Среднего Тимана и Северной Онеги, показана возможность получения концентрата, пригодного для его переработки по Байеру, с извлечением глинозёма в алюминатный раствор, близким к теоретически возможному.

6. Рост дозировки СаО от нуля до 26,38% позволяет резко снизить потери щелочи со шламом при незначительном уменьшении извлечения глинозёма в алюминатный раствор.

7. Обработка гидрогранатового шлама содовыми растворами позволила извлечь, в отдельных случаях, более 40% глинозёма из шлама.

8. Проведено опробование технологии «calcification-carbonization» применительно к красным шламам отечественного производства. Используя оптимальные параметры, взятые из литературных источников, не удалось достичь желаемых результатов – образования железистых гидрогранатов.

ГЛАВА 4 ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ И ВОЗМОЖНЫЕ ПУТИ РАЗВИТИЯ В ТЕРМОХИМИЧЕСКОМ КОНДИЦИОНИРОВАНИИ ВЫСОКОКРЕМНИСТЫХ БОКСИТОВ

4.1 Аппаратурно-технологическое оформление процесса «Термохимия-Байер»

Предлагаемые в данном исследовании технические решения применительно к технологии «Термохимия-Байер» показали возможность его применения к переработке алюминий содержащего сырья низкого качества, которое содержит значительное количество технологически вредных примесей. Несмотря на то, что температурный режим, необходимый для активации бокситов (950-1000 °С), значительно ниже температуры в способе спекания (1250 °С), способ «Термохимия-Байер» включает в себя пирометаллургический передел. Всё это подразумевает рассмотрение технико-экономических и экологических аспектов при проведении термической активации бокситов и обжига известняка.

Предлагаемая технология «Термохимия-Байер» состоит из двух основных стадий: пирометаллургической, включающей термическую активацию исходного сырья, и гидрометаллургической, состоящей из стадий обескремнивания огарка, выщелачивания бокситового концентрата и автоклавного вскрытия красного шлама [31,37].

Классическая схема гидрохимической переработки бокситов характеризуется замкнутостью материальных потоков [15,60]. В технологии «Термохимия-Байер» необходимо было рассмотреть вопрос регенерации кремнещелочного раствора. Предлагается два варианта регенерации растворов. Первый вариант состоит из двух стадий, на первой из которых в автоклавных условиях извлекается диоксид кремния, оксиды алюминия и натрия в виде ГАСН. На второй стадии остаточное содержание диоксида кремния связывается в двухкальциевый силикат путём обработки раствора известковым молоком. Твёрдая фаза в виде ГАСН и двухкальциевого силиката (белитового шлама) направляются в производство цемента [36]. Предлагаемая технологическая схема «Термохимия-Байер» с регенерацией кремнещелочного раствора приведена на рисунке 4.1.

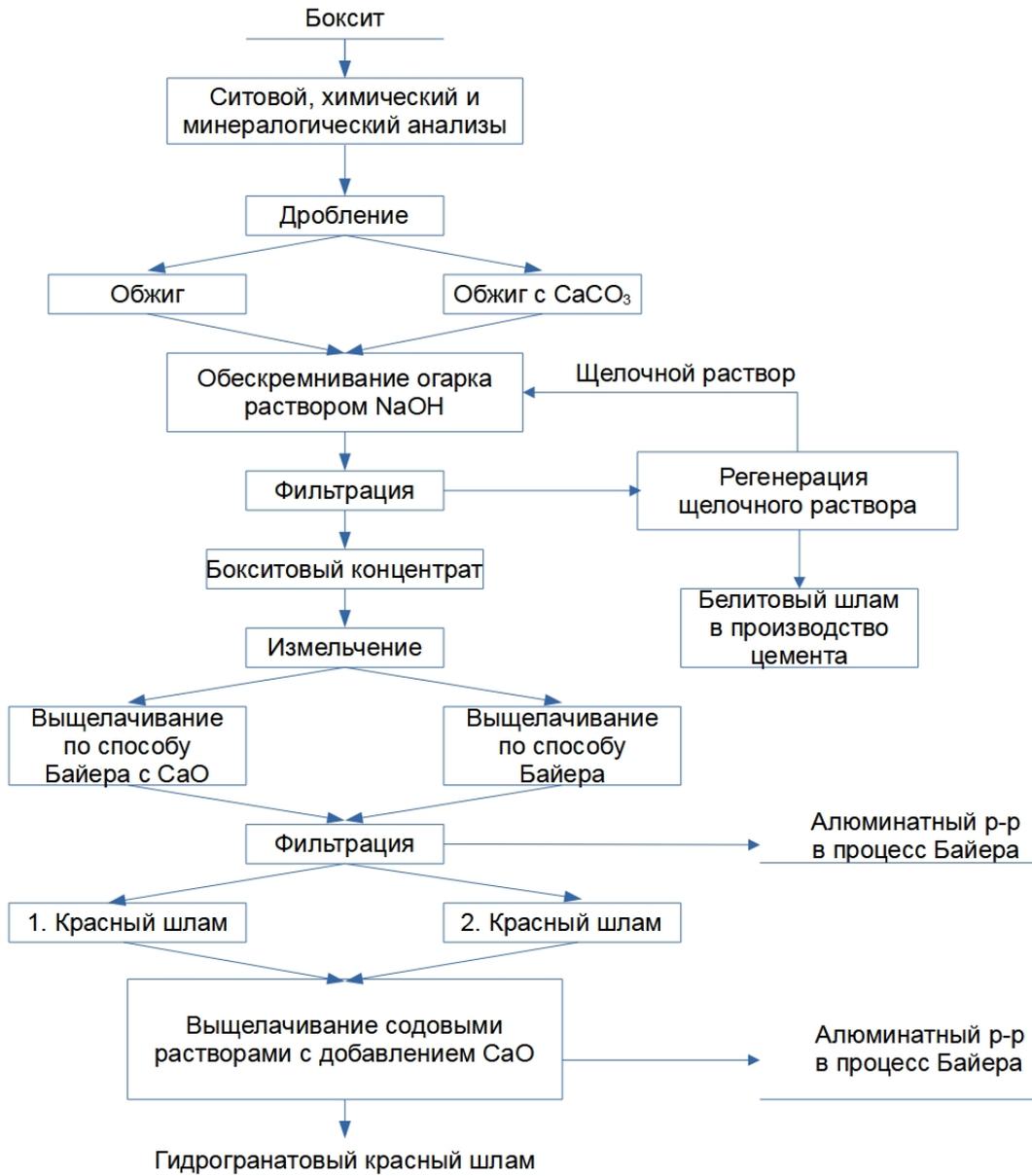


Рисунок 4.1 – Технологическая схема процесса «Термохимия-Байер»

По второму варианту, регенерация осуществляется путём пропускания углекислого газа через раствор с выделением SiO₂ в виде кремниевой кислоты и образования карбоната натрия, который подвергается каустификации известковым молоком (рисунок 4.2). По предлагаемому способу получен патент на изобретение №2727389 «Способ получения глинозёма» [80].

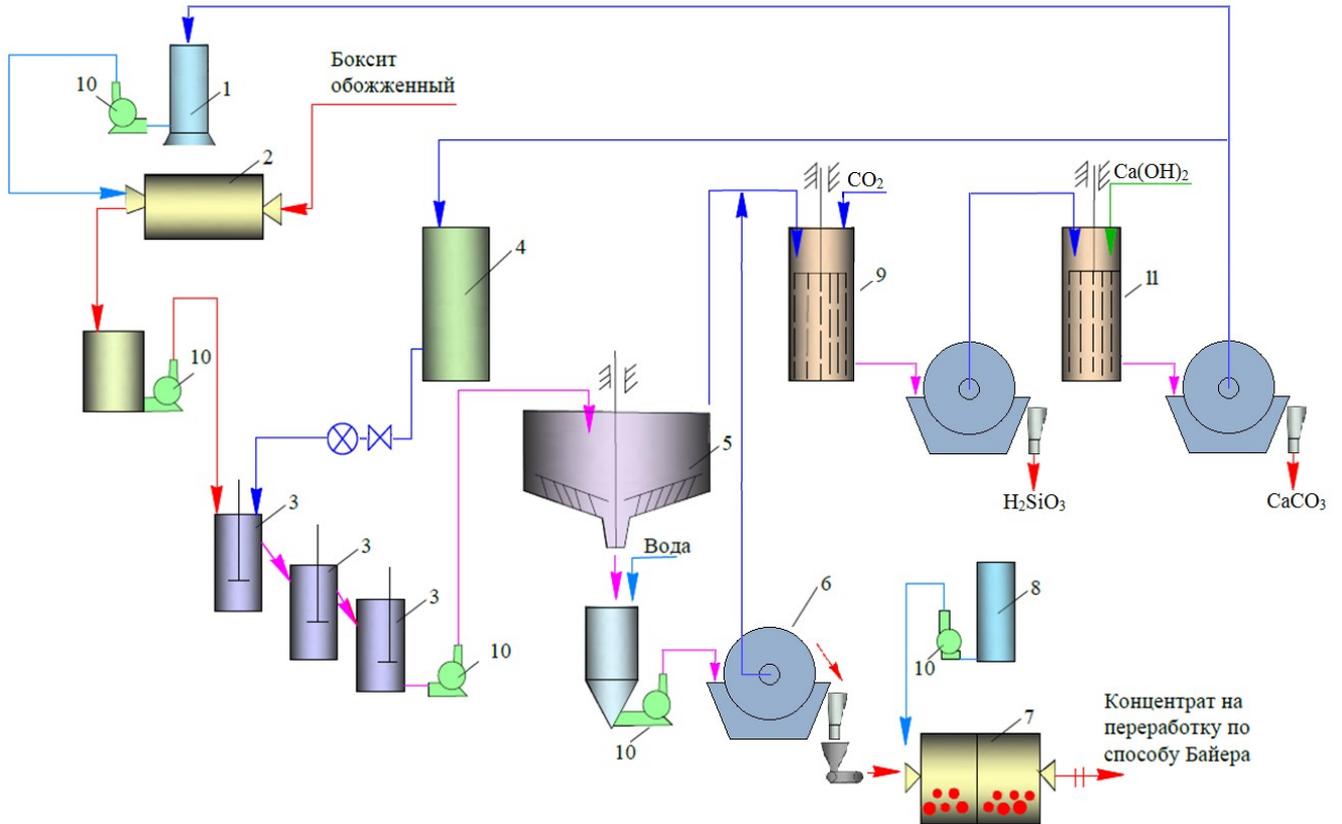


Рисунок 4.2 –Схема регенерации кремнщелочного раствора, интегрированная в гидрохимический передел способа «Термохимия-Байер» [112]: 1 – емкость для восполнения потерь щелочи, 2,7 –мельницы, 3 – каскад мешалок, 4 – емкость для регенерированного раствора, 5 – отстойник, 6 – вакуум-фильтр, 8 – емкость для раствора, 9 –карбонизатор, 10 – насосы, 11 – каустификатор

Термоактивированный боксит поступает на мокрое измельчение в мельницу и через промежуточную емкость направляется в каскад мешалок для обескремнивания кремнщелочным раствором, затем пульпа разделяется в сгустителе. Слив сгустителя направляется на регенерацию кремнщелочного раствора посредством проведения карбонизации и каустификации. Пульпа сгустителя направляется на вакуум-фильтр, после чего твёрдая фаза в виде бокситового концентрата измельчается на обратном алюминатном растворе и выщелачивается по способу Байера. Раствор после фильтрации объединяется со сливом сгустителя. Преимуществом аппаратурно-технологической схемы является простота оформления и низкие энергозатраты.

Применение трубчатого выщелачивателя [52] для процесса обескремнивания термоактивированного боксита позволяет осуществить принцип противотока (движение твёрдой и жидкой фазы) и тем самым повысить качество бокситового концентрата (рисунок 4.3).

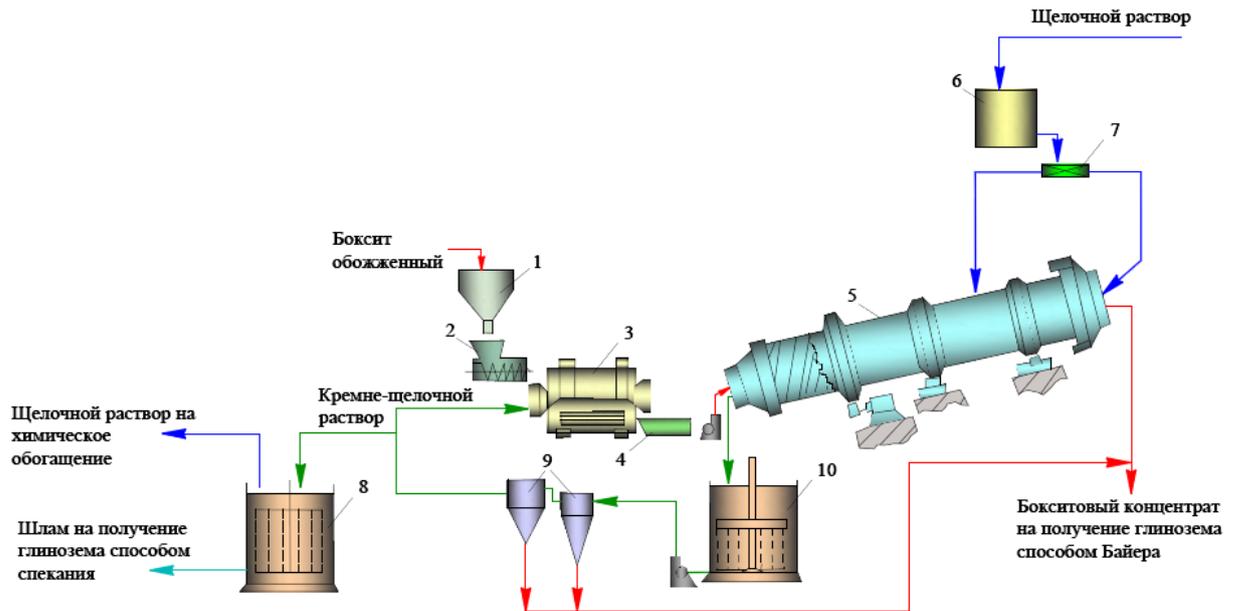


Рисунок 4.3 - Схема обескремнивания термоактивированного боксита в трубчатом выщелачивателе [52]: 1 – бункер с огарком; 2 – лотковый питатель; 3 – мельница; 4 – емкость для измельченного боксита; 5 – трубчатый выщелачиватель; 6 – емкость для щелочного раствора; 7 – дозатор щелочного раствора; 8 – мешалка регенерации щелочного раствора, 9 – гидроциклоны, 10 – мешалка кремнещелочного раствора

Огарок из бункера лотковым питателем подается в мельницу на мокрое измельчение. Измельченный материал поступает на обескремнивание щелочным раствором, подаваемым дозатором, в трубчатый выщелачиватель. Обескремненный боксит направляется на выщелачивание по способу Байера. Кремнещелочной раствор трубчатого выщелачивателя подается в емкость для регенерации раствора. Регенерированный раствор через каскад гидроциклонов частично поступает в мельницу измельчения обожженного боксита, а остальная часть подается в емкость для щелочного раствора. Пески гидроциклонов объединяются с бокситовым концентратом из трубчатого выщелачивателя и передаются в ветвь Байера. Регенерированный щелочной раствор идет на обескремнивание новых порций огарка. Преимуществом данного способа является то, что преобладающая часть кремнезёма извлекается из боксита в трубчатом выщелачивателе свежим щелочным раствором, но первоначальное обескремнивание начинается в мельнице мокрого измельчения с использованием отработанного и частично регенерированного кремнещелочного раствора, что в итоге позволяет получить бокситовый концентрат с модулем $\mu_{Si}=10\div 12$. Недостатком данной аппаратурно-технологической схемы является большой вынос твёрдой фазы в сливе трубчатого выщелачивателя [76,77,109].

4.2 Осуществление термической активации боксита в способе «Термохимия-Байер»

Обжиг боксита представляет процесс термического кондиционирования сырья, который позволяет вскрыть минералы боксита и удалить вредные примеси [3-7,14,64,75]. Одной из наиболее распространенных печей в глинозёмной промышленности является ТВП, которая применяется для спекания бокситовых и нефелиновых руд, кальцинации гидроксида алюминия и карбоната кальция [30,32,33]. В области металлургии никеля данный тип печи применяется для предварительного восстановления закиси никеля, в производстве свинца и цинка ТВП используется для переработки отходов производства, а в области получения вольфрама и молибдена для спекания концентратов и проведения восстановительного обжига [26,29]. Такое широкое распространение данный тип печей получил благодаря простоте и надежности, хотя данный вид довольно энергоёмкий. Также имеют место быть значительные потери тепла и пыли с отходящими газами. Данную проблему нужно решать с помощью применения теплообменной и газоуловительной аппаратуры [44,45,54]. Схематичное изображение операции термической активации приведено на рисунке 4.4.

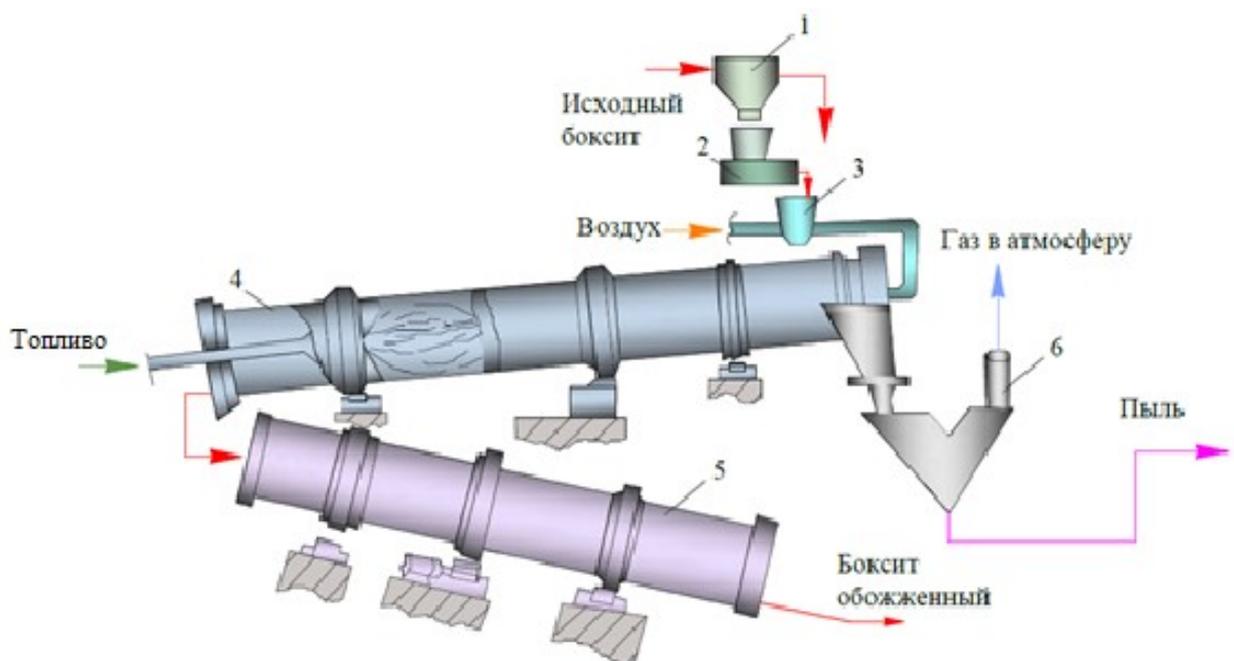


Рисунок 4.4 – Аппаратурно-технологическая схема осуществления термической активации низкокачественного боксита: 1 – бункер исходного материала; 2 – питатель; 3 – пневмотранспорт; 4 – ТВП; 5 –холодильник; 6 – система газоочистки

Данный передел состоит из ТВП с четырьмя зонами внутри печи и барабанным холодильником, в который подается обожженный материал, где он остывает до заданной температуры. В качестве продукта обжига выступает термоактивированный боксит и пылевые частицы боксита, которые улавливаются при газоочистке отходящих газов. Улавливание пыли

является неотъемлемой частью операции активации, т.к. в газоходах происходит увеличение кремниевого модуля пыли на пару единиц из-за уноса с пылевидной фракцией глинистых (каолинитовых) минералов, возможно наличие глинозёма, в результате повышенного содержания оксида алюминия в мелкодисперсных частицах [100,101]. В таком случае рационально направлять пыль от обжига материала вместе с огарком на передел обескремнивания (патент №2727389 «Способ получения глинозёма») [80].

Одной из актуальных проблем является оптимизация работы печи, которая напрямую связана с типом используемого энергоносителя для обеспечения необходимого теплового и температурного режимов. В печах ТВП процессы кальцинации, обжига или спекания идут по принципу противотока, когда материал движется по направлению к фронту горения факела. При этом топливная смесь подается в нижнюю часть печи, а материал загружается через верхнюю. Печь по всей длине часто условно разделяют на 4 зоны (рисунок 4.5): сушки, подогрева, кальцинации и охлаждения. Также существует возможность использования горячих отходящих газов для предварительного нагрева материала вне печи и его сушки [55,68,70].

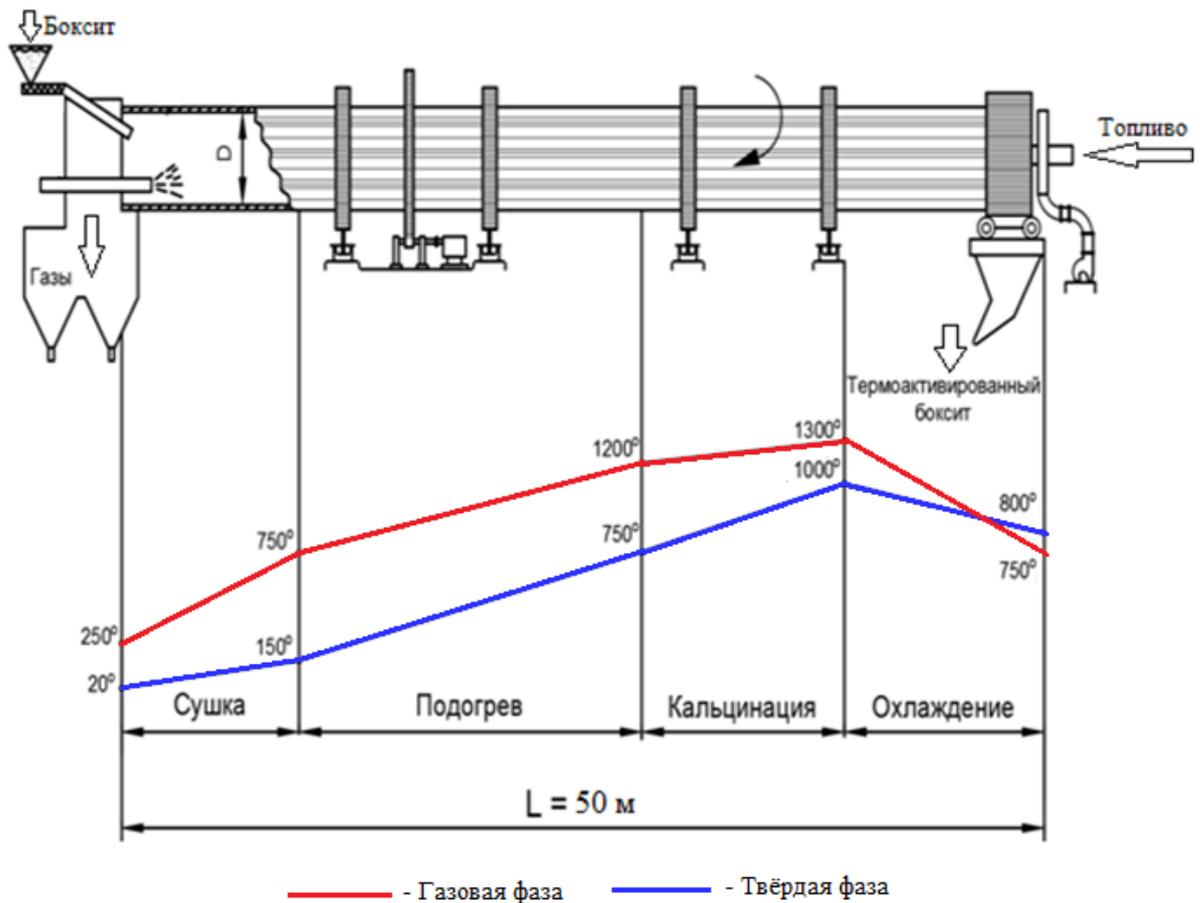


Рисунок 4.5 – Схема ТВП для термической активации боксита с указанием технологических зон

Для скорости продвижения материала в печи Д.А. Диомидовским [27] была предложена проверенная в Ленинградском горном институте на моделях эмпирическая формула 4.1

$$\omega_M = 5,78 \cdot D \cdot \alpha \cdot n, \quad (4.1)$$

где ω_M - средняя по слою скорость поступательного движения шихты, м/ч;

D – диаметр печи по внутренней поверхности футеровки, м;

α - угол наклона оси печи к горизонту, град.;

n - число оборотов печи, об/мин;

Исходя из средней скорости поступательного движения шихты по зонам, можно вычислить производительность данного участка печи по шихте:

$$M = \varphi \cdot \frac{\pi \cdot D^2}{4} \cdot \omega_M \cdot \rho, \quad (4.2)$$

где M - производительность участка печи по шихте, кг/ч;

φ - коэффициент заполнения поперечного сечения печи материалом, д.ед.;

ρ – насыпная плотность шихты, кг/м³.

При температуре 100-105 °С происходит сушка материала и удаление свободной влаги, для избавления от гидратной влаги минералов, содержащихся в боксите, необходимо повышение температурного режима. При повышении температуры до 500 °С из бемита, содержащегося в боксите, отщепляется молекула воды и происходит образование гамма модификации глинозёма. Увеличение температуры до 1000 °С приводит частичному образованию альфа модификации глинозёма [68,70,78].

Технико-экономические показатели работы ТВП зависят от сжигания топлива, перемещения материала внутри печи и теплопередачи [65]. В данной главе рассмотрены аспекты касательно горения топлива. При анализе рисунка 4.4 выявлено, что в 4 зоне печи для того чтобы прогреть материал до 1000 °С необходимо достижение температуры газового потока в районе 1300 °С. Для ТВП значение КПД в среднем составляет 0,75÷0,85. С хорошо организованным процессом горения пирометрический коэффициент можно принять равным 0,85. Значение реальной температуры в печи можно рассчитать по формуле 4.3.

$$T = T_{\text{теор}} \cdot \eta, \quad (4.3)$$

где T – температура внутри печи, °С;

$T_{\text{теор}}$ - теоретическая температура горения топлива с учётом диссоциации высших оксидов, °С;

η – КПД трубчатой вращающейся печи, д.ед.

Таким образом, для проведения термической активации боксита необходимо достижение теоретической температуры горения топлива в районе 1550 °С.

Таблица 4.2 - Состав жидкого топлива для расчёта процесса горения

| Состав рабочего топлива, % | Название топлива | | | | |
|----------------------------|------------------|---------|-----------------|---------------------|-----------------------|
| | Бензин | Керосин | Соляровое масло | Малосернистый мазут | Высокосернистый мазут |
| C | 85,00 | 86,00 | 86,50 | 86,80 | 82,00 |
| H | 14,90 | 13,70 | 12,80 | 9,30 | 10,50 |
| O | 0,02 | 0,10 | 0,15 | 0,30 | 0,25 |
| S | 0,05 | 0,10 | 0,40 | 0,70 | 4,00 |
| N | 0,03 | 0,10 | 0,15 | 0,30 | 0,25 |
| A | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,10 | 0,30 |
| W | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 2,50 | 2,70 |
| Σ | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Таблица 4.3 - Состав газообразного топлива для расчёта процесса горения

| Состав рабочего топлива, % | Название газообразного топлива | |
|--------------------------------|--------------------------------|----------------------------|
| | Природный газ | Смешанный генераторный газ |
| H ₂ | 0,00 | 13,78 |
| O ₂ | 0,00 | 0,20 |
| N ₂ | 4,68 | 50,14 |
| CO | 0,00 | 27,50 |
| CO ₂ | 0,59 | 6,00 |
| H ₂ S | 0,06 | 0,36 |
| CH ₄ | 81,13 | 1,80 |
| C ₂ H ₂ | 0,00 | 0,00 |
| C ₂ H ₄ | 0,00 | 0,00 |
| C ₂ H ₆ | 2,72 | 0,00 |
| C ₃ H ₈ | 0,35 | 0,00 |
| C ₄ H ₁₀ | 0,37 | 0,00 |
| C ₅ H ₁₂ | 0,10 | 0,22 |
| H ₂ O | 0,00 | 0,00 |
| W | 10,00 | 0,00 |
| Σ | 100,00 | 100,00 |

Для проведения расчёта процесса горения и печных агрегатов использовались теоретические основы, разработанные Н.С. Курнаковым, В.П. Линчевским, Д.А. Диомидовским [27,63,73]. В основу проведения расчёта закладывается вычисление калориметрической

температуры. Однако, в реальных условиях такая температура недостижима из-за того, что часть тепла идёт на диссоциацию продуктов горения. Это привело к выводу, что необходимо рассчитать температуру, до которой возможно нагреть продукты сгорания с учётом диссоциации, т.е. теоретическую температуру горения топлива, для расчёта которой можно воспользоваться графической функциональной зависимостью степени диссоциации от температуры для отдельно протекающих процессов разложения углекислого газа и паров воды. Наиболее точно определить степени диссоциации CO_2 и H_2O , состав продуктов сгорания и теоретическую температуру процесса горения можно используя графоаналитический метод, предложенный Н.С. Курнаковым и рекомендуемый профессором В.Б. Старком как единственный вариант решения [105]. Диссоциация продуктов горения оценивается следующим образом: принимается значение калориметрической температуры, задаются различные коэффициенты диссоциации, по графику находятся степени диссоциации, которые бы удовлетворяли теплосодержанию продуктов сгорания при заданной температуре. При принятой другой температуре аналогичным образом определялась степень диссоциации. Далее строились графики в координатах: температура – коэффициент диссоциации, из которых, на пересечении определялись степень диссоциации и соответствующая ей температура. Данный метод является точным, но трудоёмким, так как требует значительных усилий для проведения одного вычисления теоретической температуры горения топлива. В данной работе предлагается другой подход - аналитический, заключающийся в решении системы уравнений, обладающей признаком сходимости, и подборе теоретической температуры горения топлива, методом последовательных приближений.

На основе разработанного алгоритма были созданы две программы для ЭВМ (№2021666761 и 2021667347) по расчёту теоретической температуры горения топлива любого агрегатного состояния, позволяющие производить расчёт с заданием любого состава исходного топлива, учитывающего влажность топлива и коэффициент избытка воздуха [93,94]. Внешний вид программ приведен на рисунках 4.6 и 4.7.

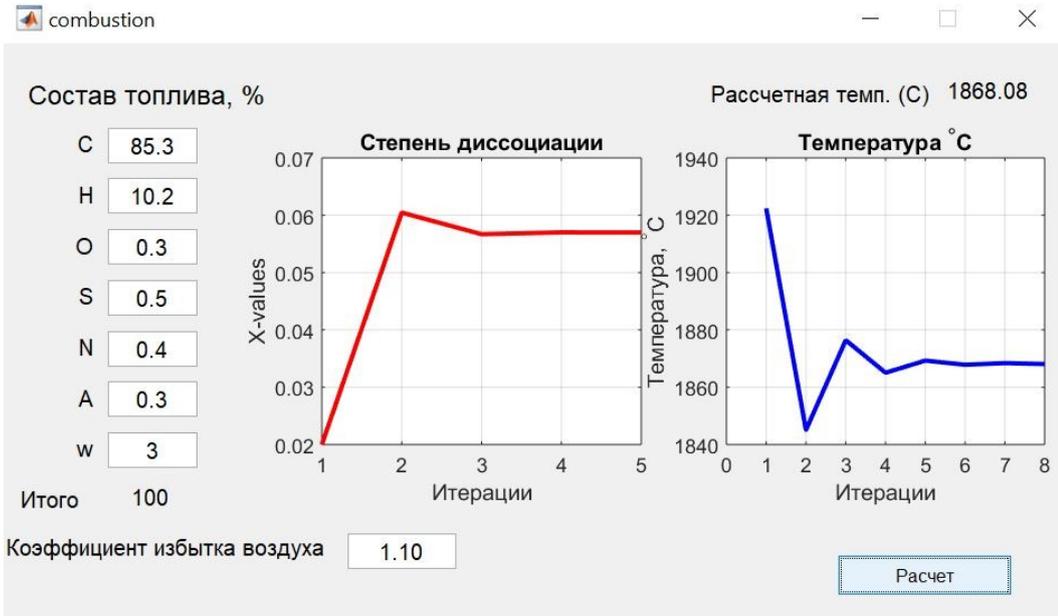


Рисунок 4.6 – Внешний вид программы для расчёта теоретической температуры горения твёрдого и жидкого топлива

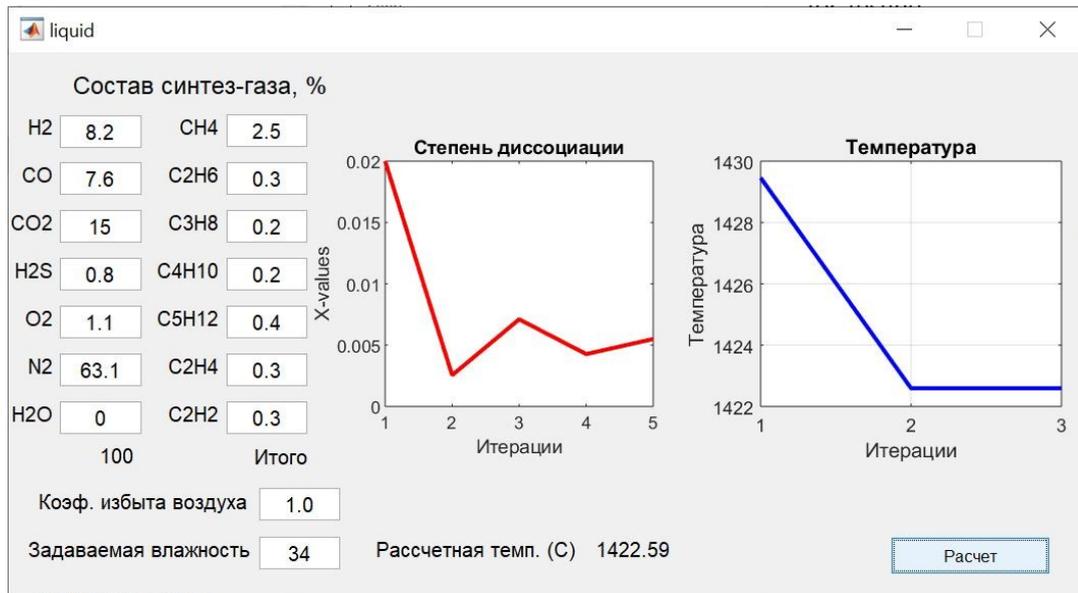


Рисунок 4.7 – Внешний вид программы для расчёта теоретической температуры горения газообразного топлива

Алгоритм расчёта в представленных программах сводится к следующей последовательности действий:

1. Ввод исходных данных по составу топлива;

Твёрдое и жидкое рабочие топлива практически всегда содержат какое-то количество влаги. Для газообразного топлива дополнительно введен пересчет на состав влажного газа. Состав сухого газообразного топлива представлен в виде формулы 4.4:

$$\text{CO} + \text{H}_2 + \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_5\text{H}_{12} + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_m\text{H}_n + \text{H}_2\text{S} + \text{N}_2 + \text{O}_2 + \text{CO}_2 + \text{SO}_2 = 100, \% \quad (4.4)$$

На примере метана для пересчета на влажное газообразное топливо используется формула 4.5:

$$\text{CH}_4^B = \frac{\text{CH}_4^C}{(1 + W \cdot 1,244 \cdot 10^{-3})} \quad (4.5)$$

где CH_4^B – содержание компонента во влажном газе, %;

CH_4^C – содержание компонента в сухом газе, %;

W – влагосодержание (г) при получении 1 м³ сухого газа, г/м³.

2. Расчёт теплотворной способности топлива;

Для твёрдого/жидкого или газообразного топлива подразумевается возможный перевод значений теплотворной способности из ккал/кг в кДж/кг. Расчёт теплотворной способности для жидкого/твёрдого производят по формуле 4.6, а для газообразного по формуле 4.7.

$$Q_H^P = Q_B^P - 6(9 \cdot H^P + \omega^P), \quad (4.6)$$

$$Q_H^P = Q_B^P - 4,82(\text{H}_2^B + 2 \cdot \text{CH}_4^B + \frac{n}{2} \cdot \text{C}_m\text{H}_n^B + \text{H}_2\text{S}^B + \text{H}_2\text{O}^B), \quad (4.7)$$

где Q_H^P – низшая теплотворность рабочего топлива (при условии, что вся влага находится в парообразном состоянии), ккал/кг;

Q_B^P – высшая теплотворность топлива (при конденсации всего водяного пара с выделением скрытой теплоты парообразования), ккал/кг;

H^P и ω^P – содержание водорода и влаги в рабочем топливе, %;

$\text{H}_2^B, \text{CH}_4^B, \text{C}_m\text{H}_n^B, \text{H}_2\text{S}^B, \text{H}_2\text{O}^B$ – содержание составляющих, % (объемн.) во влажном газе.

3. Расчёт теоретического и практического количества воздуха;

Для того чтобы рассчитать теоретическое и практическое количество воздуха, необходимое для горения топливной смеси, необходимо воспользоваться формулами 4.8-4.10, причем теоретическое количество воздуха вычисляют по формуле 4.8 для жидкого/твёрдого, а для газообразного топлива по формуле 4.9. Расчёт практического значения количества воздуха рассчитывается по формуле 4.10 как для газообразного, так и твёрдого/жидкого топлива.

$$L_{\text{теор}} = [0,0889 \cdot C^P + 0,2667 \cdot H^P + 0,0333 \cdot (S^P - O^P)] \cdot (1 + 0,0124 \cdot d_B) \cdot \frac{21}{U}, \text{ м}^3/\text{кг} \quad (4.8)$$

$$L_{\text{теор}} = \frac{0,5 \cdot \text{CO}^B + 0,5 \cdot \text{H}_2^B + 2 \cdot \text{CH}_4^B + \sum \left(m + \frac{n}{4} \right) \cdot \text{C}_m\text{H}_n^B + 1,5 \cdot \text{H}_2\text{S}^B - \text{O}_2^B}{U}, \text{ м}^3/\text{м}^3 \quad (4.9)$$

$$L_{\text{пр}} = \alpha \cdot L_{\text{теор}}, \text{ м}^3/\text{кг}, \quad (4.10)$$

где $L_{\text{теор}}$ - теоретическое количество воздуха, $\text{м}^3/\text{м}^3$ или $\text{м}^3/\text{кг}$;

d_B – влагосодержание сухого воздуха, $\text{г}/\text{м}^3$;

U – содержание кислорода в воздухе (21% для обычного атмосферного воздуха, 23-95% для обогащенного);

α – коэффициент избытка воздуха ($\alpha = \frac{L_{\text{пр}}}{L_{\text{теор}}}$).

4. Расчёт состава продуктов горения;

Количество продуктов горения ($\text{м}^3/\text{кг}$) для жидкого и твёрдого топлива определяется по формулам 4.11-4.15.

$$V_{CO_2} = 0,0187 \cdot C^P, \quad (4.11)$$

$$V_{H_2O} = 0,112 \cdot H^P + 0,0124 \cdot \omega^P + 0,0124 \cdot d_B, \quad (4.12)$$

$$V_{SO_2} = 0,007 \cdot S^P, \quad (4.13)$$

$$V_{O_2} = \frac{U}{100} \cdot (\alpha - 1) \cdot L_{\text{теор}}, \quad (4.14)$$

$$V_{N_2} = 0,008 \cdot N^P + \left(1 - \frac{U}{100}\right) \cdot L_{\text{пр}} \quad (4.15)$$

Общее количество газообразных продуктов горения (V_{Γ}) для жидкого и твёрдого топлива, $\text{м}^3/\text{кг}$ рассчитывается по формуле 4.16.

$$V_{\Gamma} = V_{CO_2} + V_{H_2O} + V_{SO_2} + V_{O_2} + V_{N_2} \quad (4.16)$$

Состав продуктов горения (%) рассчитывается по формулам 4.17-4.21:

$$CO_2 = \frac{V_{CO_2}}{V_{\Gamma}} \cdot 100 \quad (4.17)$$

$$H_2O = \frac{V_{H_2O}}{V_{\Gamma}} \cdot 100 \quad (4.18)$$

$$SO_2 = \frac{V_{SO_2}}{V_{\Gamma}} \cdot 100 \quad (4.19)$$

$$O_2 = \frac{V_{O_2}}{V_{\Gamma}} \cdot 100 \quad (4.20)$$

$$N_2 = \frac{V_{N_2}}{V_{\Gamma}} \cdot 100 \quad (4.21)$$

Для газообразного топлива ситуация с расчётом немного иная, для определения продуктов горения ($\text{м}^3/\text{м}^3$) используются формулы 4.22-4.26.

$$V_{CO_2} = [CO_2^B + CO^B + CH_4^B + \sum (m \cdot C_m H_n^B)] \cdot 0,01 \quad (4.22)$$

$$V_{H_2O} = [H_2^B + 2 \cdot CH_4^B + \sum (\frac{n}{2} \cdot C_m H_n^B)] + H_2S^B + H_2O^B + 0,0124 \cdot L_{\text{пр}} \cdot d_B] \cdot 0,01 \quad (4.23)$$

$$V_{SO_2} = 0,01 \cdot H_2S^B \quad (4.24)$$

$$V_{O_2} = U \cdot (\alpha - 1) \cdot L_{\text{теор}} \cdot 0,01 \quad (4.25)$$

$$V_{N_2} = [N_2 + (100 - U) \cdot L_{\text{пр}}] \cdot 0,01 \quad (4.26)$$

Общее количество продуктов горения газообразного топлива (V_{Γ}), $\text{м}^3/\text{м}^3$ и состав продуктов горения для газообразного топлива, %, рассчитывается аналогично твёрдому/жидкому топливу по формулам 4.27-4.28.

5. Расчёт плотности продуктов сгорания и их теплосодержания без учёта диссоциации;

Для расчёта используется формула 4.27 – плотность продуктов сгорания ($\text{кг}/\text{м}^3$), формула 4.28 – теплосодержание продуктов сгорания ($\text{кДж}/\text{м}^3$).

$$\rho = \frac{44 \cdot CO_2 + 18 \cdot H_2O + 28 \cdot N_2 + 32 \cdot O_2 + 64 \cdot SO_2}{22,4 \cdot 100}, \quad (4.27)$$

где $CO_2, H_2O, SO_2, O_2, N_2$ - содержание этих газов в продуктах горения, %.

$$I_o = Q_{\text{H}}^{\text{P}}/V_{\Gamma}, \quad (4.28)$$

где I_o - теплосодержание продуктов сгорания, $\text{кДж}/\text{м}^3$.

6. Расчёт calorиметрической температуры процесса горения;

Рассчитать calorиметрическую температуру возможно по формуле 4.29.

$$t_{\text{K}n+1} = \frac{Q_{\text{H}}^{\text{P}} \cdot 10^3}{\sum V_i \cdot C_i}, \quad ^\circ\text{C}, \quad (4.29)$$

где $t_{\text{K}n+1}$ – полученная calorиметрическая температура, К;

Q_{H}^{P} – низшая теплота сгорания рабочего топлива, $\text{кДж}/\text{кг}$;

V_i – объём продукта полного горения, $\text{м}^3/\text{кг}$;

C_i – средняя теплоемкость продукта горения в интервале температур от 0°C до $t_{\text{K}}^\circ\text{C}$, $\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$.

Расчёт значений теплоемкостей для каждого продукта сгорания и конкретной температуры производится по формуле 4.30.

$$C_i = \frac{a + \frac{b}{2} \cdot (t_{\text{K}n} + 273 + 273) + \frac{c}{(t_{\text{K}n} + 273) \cdot 273}}{22,4}, \quad (4.30)$$

где $t_{\text{K}n}$ – задаваемая calorиметрическая температура, К.

Термодинамические данные для коэффициентов a, b, c берутся из таблицы 4.4.

Таблица 4.4 - Значения коэффициентов для расчёта средней теплоемкости продуктов сгорания

| Название | SO ₂ | CO ₂ | N ₂ | O ₂ | H ₂ O | CO | H ₂ | H ₂ S |
|--------------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|------------------|-------|----------------|------------------|
| a | 46,19 | 44,14 | 27,88 | 31,46 | 30 | 28,41 | 27,28 | 29,37 |
| b·10 ³ | 7,87 | 9,04 | 4,27 | 3,39 | 10,71 | 4,1 | 3,26 | 15,4 |
| c·10 ⁻⁵ | -7,7 | -8,54 | 0 | -3,77 | 0,33 | -0,46 | 0,5 | 0 |

7. Расчёт теоретической температуры горения с учётом диссоциации высших оксидов;

Для расчёта теоретической температуры используется рассчитанное значение calorиметрической температуры горения как первая исходная точка для дальнейшего метода

итераций. Далее производится расчёт логарифмов и констант равновесия по формулам 4.31-4.36. Логарифмы констант равновесия были рассчитаны по термодинамическим данным.

$$\log K_1 = \frac{29250}{(t_K + 273)} - 2,5 \cdot \log_{10}(t_K + 273) - 1,24 \quad (4.31)$$

$$\log K_2 = \frac{25000}{(t_K + 273)} - 2,5 \cdot \log_{10}(t_K + 273) + 2,68 \quad (4.32)$$

$$\log K_3 = \frac{\log K_2 - \log K_1}{2} \quad (4.33)$$

$$K_1 \cdot 10^6 = \frac{10^{\log K_1}}{10^6} \quad (4.34)$$

$$K_2 \cdot 10^6 = \frac{10^{\log K_2}}{10^6} \quad (4.35)$$

$$K_3 = 10^{\log K_3} \quad (4.36)$$

Затем задаемся значением X - шага между последующими итерациями для подбора решения к системе уравнений и удовлетворения равенства констант равновесия, для этого необходимо решить систему уравнений 4.37, где Δx и Δy – изменения между рассчитанным значением и первоначальным, которые определяются по формулам 4.38 и 4.39. Значения x , y и z рассчитываются до тех пор, пока результаты вычислений не совпадут с задаваемыми.

$$\left\{ \begin{array}{l} y_n = \frac{x_n}{K_3 \cdot (1 - x_n) + x_n} \\ z_n = \frac{1 + 0,064 \cdot x_n + 0,0047 \cdot y_n}{0,064 \cdot x_n + 0,0047 \cdot y_n + 0,026} \\ x_{n+1} = \frac{-z_n \pm \sqrt{K_1 \cdot z_n}}{K_1 - z_n} \end{array} \right. \quad (4.37)$$

$$\Delta x = x_n - x_{n+1} \quad (4.38)$$

$$\Delta y = y_n - y_{n+1} \quad (4.39)$$

В результате расчёта теоретической температуры возможно рассчитать количество продуктов горения с учётом диссоциации из уравнений для каждого продукта сгорания. Затем считается тепловой баланс, который состоит из суммы ранее рассчитанных значений: теплосодержания продуктов сгорания, диссоциации диоксида углерода и воды. Далее рассчитывается значение теоретической температуры горения по формуле 4.40.

$$t_{\text{теор}} = \frac{(Q_{\text{H}}^{\text{P}} - Q_{\text{дисс}}) \cdot 10^3}{\sum V_i \cdot c_i}, \text{ } ^\circ\text{C}, \quad (4.40)$$

где $Q_{\text{дисс}}$ – тепло, идущее на диссоциацию CO_2 и H_2O , рассчитанное в предыдущем шаге, кДж.

8. Повторение описанного выше цикла между задаваемой и рассчитываемой теоретической температурами до достижения заданной точности между $t_{\text{теор } n+1} = t_{\text{теор } n}$. В разработанной программе точность составляет 0,1 °С.

Определив значение теоретической температуры горения топлива с учетом диссоциации продуктов сгорания и учитывая пирометрический коэффициент для ТВП, который примерно составляет 0,85, можно рассчитать реальную температуру в печном пространстве. Для проведения термической активации необходима температура газовой фазы в печном аппарате порядка 1300 °С, тогда теоретическая температура должна быть больше 1550 °С. Для этого с помощью созданных программ были проведены расчёты температуры горения топлив с различными коэффициентами подаваемого избытка воздуха. При расчётах печных агрегатов, коэффициент избытка воздуха варьируется в следующих пределах: газообразное – 1,05-1,15; жидкое топливо – 1,08-1,2; твёрдое топливо – 1,2-1,4. Для расчёта выбран диапазон от 1 до 2 с шагом 0,1. Результаты расчета для твёрдого топлива приведены на рисунке 4.8.

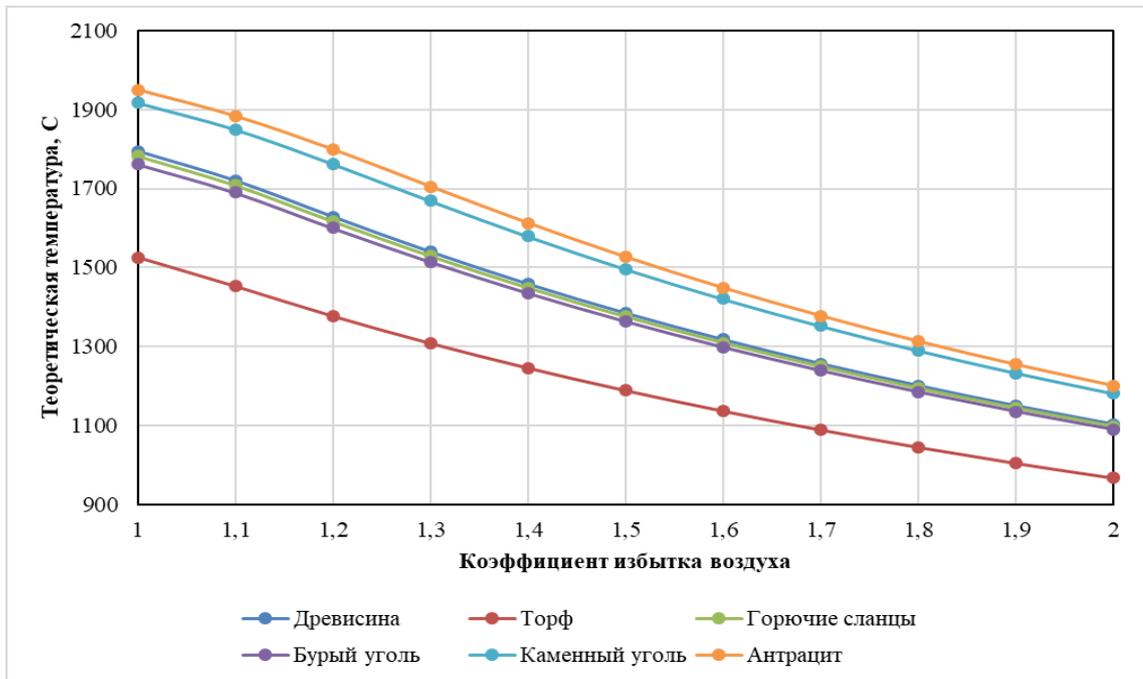


Рисунок 4.8 – Теоретическая температура горения твёрдых видов топлива в зависимости от коэффициента избытка воздуха

Полученные данные свидетельствуют о том, что для достижения необходимой действительной температуры печного пространства, равной 1550 °С, подходит любой тип из приведенных выше топлив, за исключением торфа.

Результаты расчета для жидких топлив приведены на рисунке 4.9.

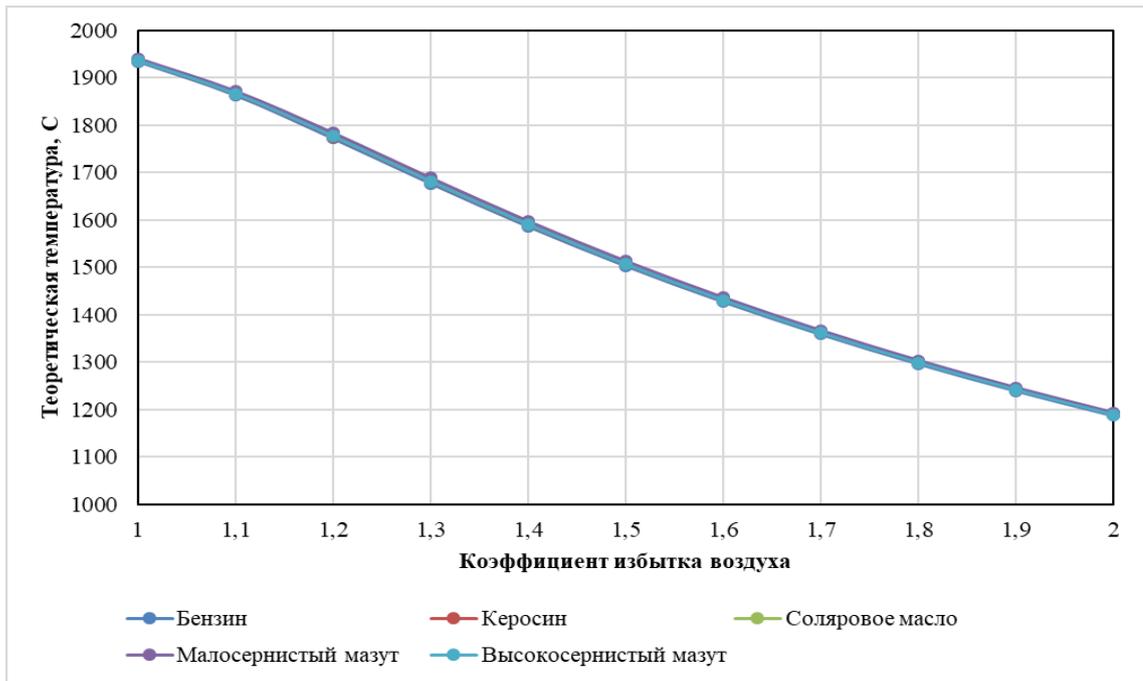


Рисунок 4.9 – теоретическая температура горения жидких видов топлива в зависимости от коэффициента избытка воздуха

Анализ графической зависимости показал, что различие в теоретической температуре горения между различными видами несущественное, для процесса термической активации боксита возможно использовать любой вид жидкого топлива.

Результаты расчета для газообразных топлив приведены на рисунке 4.10.

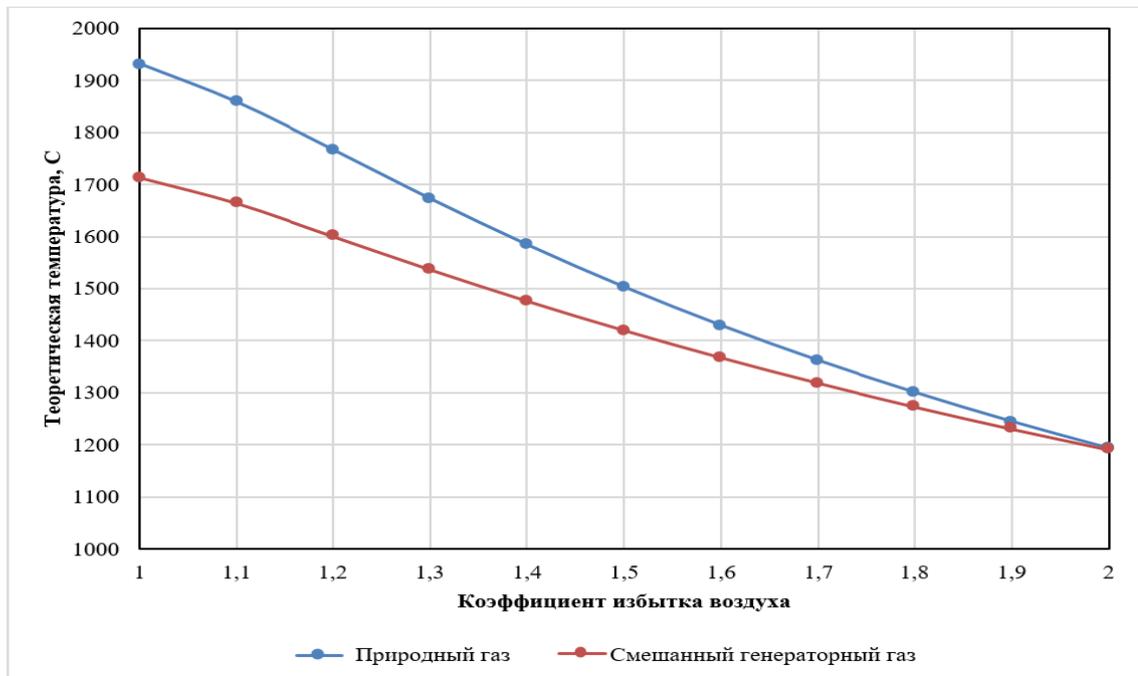


Рисунок 4.10 – Теоретическая температура горения газообразных видов топлива в зависимости от коэффициента избытка воздуха

По результатам расчётов можно сделать однозначный вывод, что сжигание любого вида топлива, кроме торфа, позволяет достичь теоретической температуры свыше 1500 °С, однако, для этого требуется различное количество дутья. Наиболее высокая температура в печном агрегате развивается при коэффициенте избытка воздуха 1-1,1.

Разработанные программы для ЭВМ позволяют провести оценку горения любого вида топлива с получением значения теоретической температуры. При проведении расчетов производится определение состава продуктов горения, с учетом диссоциации. Тем самым возможно оценить количество образующихся токсичных веществ в отходящих газах от состава исходного топлива, его влажности и коэффициента избытка воздуха. Для повышения КПД печи рекомендуется использовать рекуператоры тепловой энергии с целью использования тепла отходящих газов из печи и подогрева материала или подаваемого на сжигание топлива.

4.4 Экономическая составляющая передела термической активации низкокачественного бокситового сырья по способу термохимия-Байер

Переработка глинозем содержащего сырья в каждом конкретном случае должна основываться на экспериментальных исследованиях с проведением технико-экономической оценки возможности применения той или иной технологической схемы. При этом важно учитывать множество технико-экономических факторов: состав сырья, стоимость реагентов и оборудования, энергетические и логистические расходы и прочие факторы, оказывающие существенное влияние на экономическую составляющую технологии или способа.

Предлагаемая технологическая схема (термохимия-Байер) переработки низкокачественного бокситового сырья предполагает адаптацию технических решений в рамках существующих технологий производства глинозёма, а в частности - снижение энергоёмкости ветви спекания за счёт уменьшения рабочей температуры внутри печи и времени экспозиции материала. Далее полученный обожжённый боксит подвергается гидрохимической переработке, которую возможно осуществить на существующих глинозёмных заводах, работающих по параллельному способу Байер-спекание.

Рассматривая пирометаллургический передел термической активации и его предшественника – способа спекания, происходящего в трубчатых вращающихся печах, можно выделить несколько видов топлива, используемых для топки печных агрегатов, а именно: измельченный до крупности пыли уголь, мазут и природный газ. Наиболее рациональный, с точки зрения экологии, топливный ресурс – природный газ, в виду его состава, и как следствие - минимальная концентрация оксидов азота и серы в отходящих газах, по сравнению с

пылеугольным топливом и мазутом. Сравнение количества вредных веществ в отходящих печных газах при использовании различных видов топлива приведено в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Состав отходящих печных газов при сжигании различного топлива

| Вид топлива | Количество образующихся вредных веществ при сжигании рабочего топлива, кг/т, кг/тыс.м ³ | | | |
|---------------|--|-------------------|-------------------|-------|
| | $\sum\text{CO}_n$ | $\sum\text{SO}_n$ | $\sum\text{NO}_n$ | Зола |
| Угольная пыль | 25-50 | 7-50 | 1-2 | 53-75 |
| Мазут | 35-38 | 6-57 | 2-3 | 5-6 |
| Природный газ | 10-15 | - | 1-3 | - |

Рассматривая производительность печного агрегата, необходимо учитывать его пирометаллургический коэффициент. В данной работе предлагается использовать ТВП, для которой пирометаллургический коэффициент варьируется в диапазоне 80-85% и зависит от вида используемого топлива. Наибольшее значение коэффициента достигается при применении газообразного топлива – 0,85. В связи с чем имеет смысл обратить внимание на использование газообразного топлива.

Для оценки экономической составляющей передела термической активации бокситового сырья низкого качества по способу «Термохимия-Байер» и существующего способа спекания было проведено сравнение технико-экономических показателей рассматриваемых переделов путём сопоставления способов и различных видов топлив (таблица 4.6).

Таблица 4.6 – Сравнение применения различных топлив для переработки низкокачественных бокситов по способу спекания и термической активации по технологии термохимия-Байер

| Вид топлива | Угольная пыль (каменный уголь) | Мазут топочный | Природный газ |
|---|-----------------------------------|-------------------|--------------------------|
| Термическая активация низкокачественного боксита по способу «Термохимия-Байер» | | | |
| Теплотворная способность топлива | 27,2 МДж/кг | 38,9 МДж/кг | 37,5 МДж/м ³ |
| Стоимость энергоносителя ($C_{\text{топлива}}$) | 7,5 руб./кг | 10 руб./кг | 6200 руб./м ³ |
| Потребление топлива ($P_{\text{топлива}}$) | 1750 кг/час | 1187 кг/час | 1,8 м ³ /час |
| Пирометрический коэффициент печи | 0,8 | 0,8 | 0,85 |
| Производительность ТВП, т/сутки | 300 | | |
| Потребление электроэнергии ТВП в час ($P_{\text{эл.эн.}}$), кВт | 215 | | |
| Количество рабочих дней в году | 365 | | |
| Время работы ТВП (τ), часов в год | 8460 | | |
| Стоимость 1 кВт·ч ($C_{\text{эл.эн.}}$), руб. | 3,6 | | |
| Затраты на использование топлива, тыс. руб./год | 121755 | 110761 | 104541 |

Продолжение таблицы 4.6

| Вид топлива | Угольная пыль (каменный уголь) | Мазут топочный | Природный газ |
|---|-----------------------------------|-------------------|-------------------------|
| Способ спекания | | | |
| Потребление топлива ($P_{\text{топлива}}$) | 2540 кг/час | 1920 кг/час | 3,2 м ³ /час |
| Производительность ТВП, т/сутки | 300 | | |
| Затраты на использование топлива, тыс. руб./год | 173658 | 174972 | 180578 |
| Экономический эффект от применения термической активации вместо спекания, тыс. руб./год | 51903 | 64210,8 | 76036,8 |

Затраты на использование топлива рассчитываются по формуле 4.41:

$$Z_{\text{топлива}} = \tau \cdot (P_{\text{топлива}} \cdot C_{\text{топлива}} + P_{\text{эл.эн.}} \cdot C_{\text{эл.эн.}}), \text{ тыс. руб./год} \quad (4.41)$$

Экономический эффект от применения термической активации вместо спекания рассчитывается по формуле 4.42:

$$\Delta Z = Z_{\text{спекание}} - Z_{\text{термохимия-Байер}}, \text{ тыс. руб./год} \quad (4.42)$$

Переработка низкокачественных бокситов по способу «Термохимия-Байер» близка по аппаратурно-технологическому оформлению к последовательному варианту Байер-спекание. В этой связи является рациональным использование существующего оборудования на заводе для проведения термической активации боксита (ТВП с ветви спекания), а на оборудовании гидрохимической ветви Байера возможно проводить как обескремнивание спёка, так и выщелачивание бокситового концентрата, который будет пригоден для гидрохимической переработки в автоклавных условиях. Дополнительные затраты могут потребоваться для строительства цеха содовой обработки гидрогранатового красного шлама и увеличении объемов кальций содержащего компонента. Разработка технических решений рециклинга известкового компонента и кремне-щелочных растворов позволит снизить себестоимость производства глинозёма за счёт повышения комплексности использования промежуточных и конечных продуктов, а также за счёт производства товаров широкого социально-бытового назначения. Одним из важных направлений повышения технико-экономических показателей производства глинозёма по предлагаемому способу «Термохимия-Байер» является разработка технологии извлечения РЗЭ или получения концентратов, пригодных для дальнейшего производства РЗМ.

4.5 Выводы по четвертой главе

1. Предложена технологическая схема осуществления процесса «Термохимия-Байер» с внесением соединений оксида кальция на различных переделах и возможности использования получаемых продуктов в различных сферах металлургического производства.
2. Осуществление процесса обескремнивания термоактивированного боксита возможно при различном аппаратурном оформлении. В работе рассмотрены варианты обескремнивания с применением каскада мешалок и трубчатого выщелачивателя.
3. Рассмотрены аппаратурно-технологические схемы проведения регенерации кремнещелочных растворов, интегрированные в гидрохимический передел способа «Термохимия-Байер».
4. Проведен анализ работы ТВП, рассмотрены рабочие зоны печи, для которых выявлены температурные интервалы.
5. Разработан алгоритм расчета горения топлива с учетом совместной диссоциации CO_2 и H_2O , на основании которого созданы программы (свидетельство о регистрации программы для ЭВМ №2021666761 – для расчёта горения твёрдого и жидкого топлива и №2021667347 – для расчета горения газообразного топлива) в пакете прикладных программ MATLAB, позволяющие проводить расчет параметров процессов горения топлива любого агрегатного состояния.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой предлагается новое решение актуальной научной задачи – совершенствование способов переработки низкокачественных бокситов с целью расширения минерально-сырьевой базы производства глинозёма.

Выполненные исследования позволяют сделать следующие выводы и рекомендации:

1. Основные отечественные запасы разведанных бокситов сосредоточены в следующих районах: Средний Тиман, Урал, Северная Онега. В виду увеличения их добычи и снижения качества наблюдается вектор развития в глинозёмной промышленности, а именно, поиск новых сырьевых ресурсов или разработка новых технологических решений для переработки низкокачественного алюминий содержащего сырья.

2. По химическому, минералогическому, литологическому составам бокситы сильно различаются даже в рамках одного месторождения, что требует в каждом конкретном случае детального изучения и выбора технологии его переработки.

3. Анализ существующих технологий производства глинозёма показал, что бокситы являются сложным сырьем для процессов обогащения, данный факт указывает на необходимость разработки новых технологических решений для повышения технико-экономических показателей.

4. Отвалы красного шлама, представляющие собой угрозу для окружающей среды, следует рассматривать как техногенные месторождения, требующие индивидуального подхода к их переработке.

5. Полимнеральное сырьё – бокситы, являются сложным сырьем для их переработки на глинозём, что в свою очередь оставляет открытым вопрос о выборе рациональной технологии и энергетической её составляющей. Одним из перспективных направлений решения проблемы является применение технологии «Термохимия-Байер».

6. На основании анализа многокомпонентных систем выявлены границы существования гидрогранатов кальция как одного из возможных продуктов в глинозёмной промышленности.

7. Рассмотрена возможность применения технологий «Термохимия-Байер» и «Calcification-Carbonization» для переработки отечественных низкокачественных бокситов. Сделан выбор в пользу «Термохимия-Байер» с проведением исследований, направленных на изучение влияния оксида кальция на переделы выбранной технологии, с целью улучшения комплексности использования сырья. Предложены технико-экономические решения по снижению энергоёмкости передела термической активации высококремнистых бокситов, проводимого в ТВП.

8. Разработана методика отбора проб алюминатных растворов и их анализа в широком концентрационном интервале.

9. Приведен порядок проведения экспериментальных работ при осуществлении предлагаемых технологических решений.

10. Экспериментальные исследования показали, что обжиг боксита позволяет активировать кремний содержащие минералы при незначительной пассивации оксида алюминия. Рациональной температурой обжига бокситов, позволяющей не только их активировать, но и получить высокое извлечение глинозёма на стадии байеровского выщелачивания, следует считать 975 °С для бокситов месторождений Среднего Тимана и 1000°С для месторождений Северной Онеги.

11. Выщелачиванием обожженного боксита при повышенном соотношении Ж:Т был подтверждён механизм термической активации.

12. Исследовано влияние дозировок СаО на различных переделах технологии «Термохимия-Байер». Рассмотрена возможность использования образующихся продуктов. Повышенные дозировки оксида кальция более 25% позволяют резко сократить потери щелочи с красным шламом при незначительном снижении извлечения оксида алюминия в алюминатный раствор.

13. Обработкой содовыми растворами опробована возможность доизвлечения глинозёма из гидрогранатового шлама. При этом извлечение глинозёма из шлама близко к теоретически возможному.

14. Исследована технология «Calcification-Carbonization» применительно к красным шламам отечественного производства. При оптимальных параметрах, взятых из литературы, не удалось достичь образования железистых гидрогранатов.

15. Проведен анализ оборудования и предложено аппаратурно-технологическое оформление переработки боксита по способу «Термохимия-Байер».

16. Рассмотрение возможности применения ТВП для термической активации боксита позволило установить её температурный режим и рабочие зоны. Для достижения температуры материала в районе 1000 °С необходимо получить температуру газового потока в районе 1300 °С, что возможно при использовании любого вида топлива, кроме торфа, при выходе на теоретическую температуру горения 1550 °С.

17. Разработан алгоритм расчета горения энергоносителя, на основании которого созданы программы с использованием MATLAB, позволяющие определять параметры сжигания топлива любого агрегатного состояния.

18. Разработанные программные продукты по расчёту теоретической температуры горения топлив могут применяться при моделировании работы трубчатых вращающихся печей

с целью улучшения технико-экономических показателей за счёт применения различных видов топлив, что подтверждено справкой о намерении внедрения результатов кандидатской диссертации.

Перспективы развития темы диссертации:

1. Разработка способов регенерации кремне-щелочных растворов для снижения расхода каустической щелочи;
2. Использование способа Термохимия-Байер применительно к новым месторождениям бокситов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абдулвалиев, Р.А. Пилотная установка для испытаний Байер-гидрогранатовой технологии переработки железистых бокситов / Р.А. Абдулвалиев, С.В. Гладышева, В.А. Позмогов, Н.К. Ахмадиева, К.О. Бейсембекова // Комплексное использование минерального сырья. 2016. №3. с.8-14.
2. 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.
3. Авторское свидетельство №1340033 СССР. Способ получения глинозема из боксита /О.А. Дубовиков, А.Н. Наумчик, Г.И. Швачко; опубл. 22.05.1987.
4. Авторское свидетельство №1503223 СССР. Способ переработки на глинозем высоко сидеритизированных бокситов / А.Н. Наумчик, О.А. Дубовиков, Э.Э. Яскеляйнен, А.А. Майер, И.Н. Кравцова, Г.И. Швачко; опубл. 22.04.1989.
5. Авторское свидетельство №574915СССР, 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.
6. Авторское свидетельство №704018 СССР. Способ получения глинозема из боксита / Н.И. Еремин, А.Н. Наумчик, О.А. Дубовиков; опубл. 21.08.1979.
7. 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.
8. Алексеев, А.И. Гидроалюминаты и гидрогранаты кальция. Л., 1985. 184 с.
9. Алексеев, А.И. Научные основы переработки алюминийсодержащих отходов // Записки Горного института. 2016. Т.219. С.428-434. DOI 10.18454/PMI.2016.3.428.
10. Анашкин, В.С. Разработка технологических схем безотходной и комплексной переработки низкокачественных бокситов и красных шламов / В.С. Анашкин, Э.С.Фомин, С.П. Яценко/ Тез.докл. II Междунар. Научно- практ. Конференции «Металлургия легких металлов, проблемы и перспективы, М.:22-23.11.2006. с.41-45.
11. Андреев, П.И. Обжиг-магнитное обогащение гематит-бемитовых бокситов / П.И. Андреев, Р.А. Шавло // Цветные металлы, –1973. – № 7. – с. 92-93.
12. Андреев, П.А. Методы обогащения основных типов бокситов / П.А. Андреев. // Лабораторные и технологические исследования и методы обогащения минерального сырья. Экспресс-информация ВИЭМС. – 1975. – № 5. – с. 11-26.

13. 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.
14. Белоглазов, И.Н. Влияние особенностей минералогического состава на процесс термохимического обогащения бокситов Северной Онеги / И.Н. Белоглазов, О.А. Дубовиков, Г.И. Швачко, Г.Н. Климентенок // Записки Горного института. – 2013. – Том 202. – С. 185-191.
15. Беляев, А.И. Metallургия легких металлов / А.И. Беляев. - М.: Metallургия, 1970. - 368с.
16. Беседин, А.А. Agломерационное спекание красных шламов / А.А. Беседин, В.А. Утков, В.Н. Бричкин, В.М. Сизяков // Обогащение руд. 2014. № 2. с. 28-31.
17. Бояринцев, А.В. Извлечение алюминия при комплексной переработке красных шламов / А.В. Бояринцев, Маунг Аунг, Хтет Йе Аунг, С.В. Степанов // Вестник ВГУИТ. 2018. Том 80. №3. с. 317-322. DOI:10.20914/2310-1202-2018-3-317-322.
18. 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>.
19. Бричкин, В.Н. Процессы массовой кристаллизации из растворов в производстве глинозема: монография / В.Н. Бричкин, В.М. Сизяков // СПГГИ им. Г.В. Плеханова, Санкт-Петербург. – 2005. – 134 с.
20. 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.
21. Будников, П.П. Исследования влияния малых добавок на кинетику процесса муллитобразования при пониженных температурах / П.П. Будников, Т.Н. Кешимян, А.В. Волкова // Журнал прикладной химии. – 1963. – № 5. – с. 1064-1068.
22. Будон, С.В. Гидрохимическая переработка красных шламов АО «Алюминий Казахстана» / С.В. Будон, А.Т. Ибрагимов, О.И. Михайлова, В.В. Медведев // Записки Горного института. 2012. Т.202. с.44-47.
23. 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.
24. Вардан, Г.А. Современные подходы к решению проблем, связанных с утилизацией красного шлама / Г.А. Вардан, А.С. Аверюшкин, М.М. Калугин, Г.Г. Карамян, Г.А. Мартоян // Российская академия наук. 2017. 14 с.

25. 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>.
26. Грейвер, Н.С. Основы металлургии, Том 3, Лёгкие металлы / Н.С. Грейвер, А.И. Беляев. М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии. 1963. 661 с.
27. Диомидовский, Д.А. Металлургические печи цветной металлургии: учебное пособие / Д.А. Диомидовский // М.: Металлургия. – 1970. – 704 с.
28. Дубовиков, О.А. Кинетика выщелачивания термоактивированного боксита / **А.В. Сундуrow**, О.А. Дубовиков // Обогащение руд, №4, 2021. – с. 34-39.
29. Дубовиков, О.А. Роль термической активации при получении глинозема из низкокачественных бокситов / В.М. Сизяков, О.А. Дубовиков, А.Д. Рис, **А.В. Сундуrow** // Вестник Иркутского Государственного Технического Университета, Т.23 № 5, 2019. – с. 1032-1041.
30. Дубовиков, О.А. Термохимическое обогащение североонежских бокситов / **А.В. Сундуrow**, О.А. Дубовиков, И.Д. Устинов // Обогащение руд, №3, 2021. – с. 14-18.
31. Дубовиков, О.А. Эффективные технологии переработки низкокачественных бокситов / О.А. Дубовиков, В.М. Сизяков. Национальный минерально-сырьевой университет «Горный». СПб. 2012. 195 с.
32. 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.
33. 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.
34. 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.
35. 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.
36. 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.

37. 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.
38. 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.
39. Дубовиков, О.А. Влияние различных примесей на фазовые превращения оксида алюминия при обжиге бокситов / О.А. Дубовиков, А.Н. Наумчик, Н.И. Еремин // Известия вузов. Цветная металлургия. – 1983. – № 1. – с. 61-63.
40. Дубовиков, О.А. Исследование выщелачивания бокситового концентрата в присутствии оксида кальция / О.А. Дубовиков, В.М. Сизяков, Е.В. Сизякова, Н.В. Николаева // Сборник докладов V Международного конгресса: "Цветные металлы 2013", Красноярск, 4-6 сентября 2013. – Красноярск, 2013. – с. 268-271.
41. Дубовиков, О.А. Исследование процесса кондиционирования бокситов / О.А. Дубовиков, Н.В. Николаева // Записки Горного института. – 2011. – Т. 192. – с. 19-23.
42. Дубовиков, О.А. Математическое описание процесса разложения каолинита щелочными растворами / О.А. Дубовиков, Н.В. Николаева // Записки Горного института. – 2011. – Т. 192. – с. 73-76.
43. Дубовиков, О.А. Микробиологическое кондиционирование бокситов / О.А. Дубовиков, Е.Е. Андреев, Н.В. Николаева // Обогащение руд. – 2011. – № 5. – с. 19-23.
44. Дубовиков, О.А. Эффективные технологии переработки низкокачественных бокситов / О.А. Дубовиков, В.М. Сизяков. – СПб : Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», 2012. – 195 с.
45. Еремин, Н.И. Процессы и аппараты глиноземного производства /Н.И. Еремин, А.Н. Наумчик, В.Г. Казаков. - М.: Металлургия, 1980. - 360 с.
46. Еремин, Н.И. Процессы и аппараты глиноземного производства: учебное пособие / Н.И. Еремин // М.: Металлургия. – 1980. –188 с.
47. Еремин, Н.И. Исследование кинетики разложения каолинита в щелочных и алюминатных растворах / Н.И. Еремин, Л.В. Ткачева, В.Н. Макаренков // Известия вузов. Цветная металлургия. – 1978. – № 5. – с. 42-48.
48. 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.
49. Зиновьев, Д.В. Обзор мировой практики переработки красных шламов. Часть 1. Пирометаллургические способы / Д.В. Зиновьев, П.И. Грудинский, В.Г. Дюбанов, Л.В.

Коваленко, Л.И. Леонтьев // Известия высших учебных заведений. Чёрная металлургия. 2018. Том 61. №11. с. 843-858.

50. Иванов, А.И. Комплексная переработка бокситов / А.И. Иванов, Г.Н. Кожевников, Ф.Г. Ситдинов, Л.П. Иванова. – Екатеринбург: УрО РАН, 2003. – 183 с.

51. Инженерный справочник [Электронный ресурс]. – 2019. Режим доступа: <http://for-engineer.info/14/podgotovka-boksita.html>.

52. Информационный портал NedraDV [Электронный ресурс]. – 2017. Режим доступа: https://nedradv.ru/mineral/msb/?id_obj=ca79a46078f5785d6a24f2c3830cf2cb.

53. Исследование процессов кондиционирования бокситов Среднего Тимана химическими методами: отчет о НИР / Руководитель Еремин Н.И. – Л.: ВАМИ, 1979. – 55с.

54. 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.

55. Касаткин, А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. / А.Г. Касаткин. – М. : «Химия», 1973. – 784 с.

56. Климентенок, Г.Н., Дубовиков, О.А. Определение оптимальных условий обжига бокситов при их химическом обогащении /БУ ВИНТИ «Депонированные рукописи», 1982, №11 (133), с.104.

57. 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.

58. Копытов, В.В. Газификация конденсированных топлив: ретроспективный обзор, современное состояние дел и перспективы развития / В.В. Копытов //М.: Инфра-Инженерия. – 2012. – 504 с.

59. Корнеев, В.И. Красные шламы – свойства, складирование, применение / В.И. Корнеев, А.Г. Сусс, А.И. Цеховой. – М.: Металлургия. 1991. – 144 с.

60. 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.

61. Лайнер, А.И. Производство глинозема/А.И. Лайнер, Н.И. Еремин, Ю.А. Лайнер, А.П. Певзнер. - М.: Металлургия, 1978. – 619 с.

62. Лайнер, Ю.А. Разработка сернокислотного способа комплексной переработки красных шламов бокситов Среднего Тимана /Ю.А. Лайнер, В.И. Паукер, И.В. Палант // Цветные металлы. 1995. №2. с.42-44.

63. Лейтейзен, М.Г. Кинетика превращения кремнезема боксита в алюмосиликат натрия / М.Г. Лейтейзен // Цветные металлы. – 1972. – №5. – с. 37-40.
64. Линчевский, В.П. Топливо и его сжигание / В.П. Линчевский // М.: Metallurgizdat. – 1959. – 400 с.
65. 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.
66. Логинова, И.В. Технология производства глинозёма: учебное пособие / И.В. Логинова, А.В. Кырчиков, Н.П. Пенюгалова; под общ. ред. проф. И.В. Логиновой. - Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та. 2015. - 336с.
67. Логинова, И.В. Физико-химические основы технологии комплексной переработки бокситового сырья в концентрированных щелочных средах: дис. на соискание ученой степени док. техн. наук. Екатеринбург, 2016. 325 с.
68. Логинова, И.В. Изучение вопроса комплексной переработки бокситов Средне-Тиманского месторождения / И.В. Логинова, А.В. Кырчиков, В.А. Лебедев и [др.] // Известия вузов. Цветная металлургия. № 1. - с.27-32.
69. 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.
70. 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.
71. Логинова, И.В. Технология производства глинозема: учебное пособие / И.В. Логинова, А.В. Кырчиков, Н.П. Пенюгалова; под общ. ред. проф. И.В. Логиновой. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2015. – 336 с.
72. Медведев, В.В. Гидрогранатовая технология переработки бокситового сырья как современная альтернатива способу Байер – спекание / В.В.Медведев С.Н.Ахмедов, В.М.Сизяков, В.П.Ланкин, А.И.Киселев // Цветные металлы. 2003. № 11. с.58-62.
73. 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.
74. Морачевский, А.Г. Академик Николай Семенович Курнаков и его научная школа / А.Г. Морачевский // СПб: Изд-во Политехнического ун-та. – 2010. – 98 с.
75. Набойченко, С.С., Ни Л.П., Шнеерсон Я.М., Чугаев Л.В. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов. – Екатеринбург: ГОУ УГТУ-УПИ, 2002. 940 с.

76. Наумчик, А.Н. Производство глинозема из низкокачественного сырья: учебное пособие / А.Н. Наумчик, О.А. Дубовиков // Л: Изд. ЛГИ. –1987. – 99 с.
77. Ни, Л.П. Комбинированные способы переработки низкокачественного алюминиевого сырья / Л.П. Ни, В.Л. Райзман. – Алма-Ата: Наука, 1988. – 256 с.
78. Ни, Л.П. Щелочные гидрохимические способы переработки высокремнистых бокситов. – Алма-Ата: Наука, 1967. – 140 с.
79. Нифонтов, Ю.А. Модифицирование технологического топлива при производстве глинозема/ НифонтовЮ.А., ЛазареваВ.В.// Обогащение руд. –2018. – № 5. – с.29-32.
80. Патент 1171888 ФРГ. Способ обескремнивания кремнистых бокситов /Заявитель и патентообладатель фирма «ФЕБ Хемише Фабрик Гейрихшаль». –1960.
81. Патент 2727389 Российская Федерация, МПК С01F7/06 (2019.08). Способ получения глинозема / О.А. Дубовиков, А.Д. Рис, **А.В. Сундунов**, Р.В. Куртенков; заявитель и патентообладатель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет". – № 2019128848; заявл. 12.09.2019; опубл. 21.07.2020 г, Бюл. №21. – 11 с.
82. Патент 920185 ФРГ Способ удаления кремнезема из бокситов / Заявитель и патентообладатель фирма «Ферайнигте Алюминиум Веерке А.Г.». –1958.
83. Патент 942144 ФРГ. Способ предварительной обработки низкосортных бокситов / Заявитель и патентообладатель фирма «Ферайнигте Алюминиум Веерке А.Г.». –1959.
84. Патент 97901 Чехословакия. Удаление двуокиси кремния из обожженных бокситов натриевым щелоком / Заявитель и патентообладатель П. Клан. – 1961.
85. Патент RU № 2613983, МПК С01F7/08, С0137/04, С22В3/04 «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.
86. Певзнер, И.З. Обескремнивание алюминатных растворов / И.З. Певзнер, Н.А. Макаров // М.: Metallurgia. –1974. – 113 с.
87. Пономарев, В.Д. Гидрохимический щелочной способ переработки алюмосиликатов / В.Д. Пономарев, В.С. Сажин, Л.П. Ни. - М.: Metallurgia, 1964. - 105 с.
88. Пягай, И.Н. Извлечение скандия и других металлов из красного шлама глинозёмного производства с поглощением токсичных газов печей спекания. дис. док. тех. наук: 05.16.02. / Пягай Игорь Николаевич. – СПб. – 2017. – 318 с.
89. Пягай, И.Н. Переработка отвального шлама глиноземного производства с извлечением скандиевого концентрата / И.Н. Пягай, Г.Н. Кожевников, Л.А. Пасечник, В.М. Скачков // Записки Горного института. 2016. Т. 218. с. 225-232.

90. Райзман, В.Л. Химическое кондиционирование высококремнистого алюминиевого сырья: Обзор / В.Л. Райзман, Л.П. Ни, Н.С. Мальц // ЦНИИцветмет экономики и информ.; 1987. Вып. 3. с.60.
91. 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.
92. Рис, А.Д. Поведение бокситовых концентратов на стадии выщелачивания по способу Байера / А.Д. Рис, О.А. Дубовиков, **А.В. Сундуров** // Вестник Иркутского Государственного Технического Университета. – 2019. – Т.23 № 2. – с. 395-403.
93. Саламатов, В.И. О применении известкового молока (СаО) в процессах обезвоживания и промывки красных шламов из низкокремнистых бокситов / В.И. Саламатов, О.В. Саламатов, В.И. Дударев // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2017. Т. 21. № 2. С. 146–154. DOI: 10.21285/1814-3520-2017-2-146-154.
94. Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ 2021666761 Расчёт теоретической температуры горения твёрдого и жидкого топлива / О.А. Дубовиков, **А.В. Сундуров**, И.И. Белоглазов; заявитель и патентообладатель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет". – № 2021666099; заявл. 15.10.2021; опубл. 20.10.2021 г, Бюл. №10. – 1 с.
95. Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ 2021667347 Расчёт теоретической температуры горения газообразного топлива / О.А. Дубовиков, **А.В. Сундуров**, И.И. Белоглазов; заявитель и патентообладатель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет". – № 2021666074; заявл. 15.10.2021; опубл. 28.10.2021 г, Бюл. №11. – 1 с.
96. Сизяков, В.М. Интенсификация карбоалюминатной технологии сверхглубокого обескремнивания на основе каталитических свойств гидрогранатового шлама / В.М. Сизяков, Е.С. Кононенко, А.И. Снегурова // Записки Горного института. 2013. Т.202. с.27-30.
97. Сизяков, В.М. Физико-химические превращения кальция в алюминатных растворах глинозёмного производства / В.М. Сизяков, Е.В. Тихонова // Журнал прикладной химии. 2012. Т.85. Вып.11. с.1746-1750.
98. 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.
99. 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.

100. 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.
101. 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.
102. 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.
103. 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.
104. 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.
105. Состояние и использование минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации [Электронный ресурс]. – 2012. Режим доступа: http://www.rudmet.ru/media/docs/3_08_al.pdf.
106. 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.
107. Сусс, А.Г. Особенности обжига и технологии переработки высококарбонатных бокситов СУБР'а / А.Г. Сусс, А.В. Панов, А.А. Дамаскина, И.В. Паромова, А.Н. Федяев, Д.В. Финин // Сборник докладов четвертого Международного конгресса: «Цветные металлы 2012». – Красноярск, 2012. – с. 278-290.
108. Трушко, В.Л. Актуальность и возможности полной переработки красных шламов глиноземного производства / В.Л. Трушко, В.А. Утков, В.Ю. Бажин // Записки Горного института. 2017. Т. 227. С. 547-553. DOI: 10.25515/PMI.2017.5.547.
109. 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.
110. Шкодин, В.Г., Абишев Д.Н., Бектурганов Н.С. Щелочное обескремнивание сырья. – Алма-Ата: Наука. 1984. – 200 с.

111. Anisonyan, K. G., Kopyev D. Yu., Goncharov K. V., Sadykhov G. B. An investigation of a single-stage red mud reducing roasting process with the cast iron and aluminate slag production // *Non-ferrous Metals*. 2018. No. 1. pp. 18-23. DOI:10.17580/nfm.2018.01.04.
112. Chenna Rao Borra, Yiannis Pontikes, Koen Binnemans, Tom Van Gerven. Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud) // *Minerals Engineering*. 2015. Vol. 76. pp. 20-27. DOI:10.1016/j.mineng.2015.01.005.
113. 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.
114. Evan, K. The history, challenges and new developments in the management and use of bauxite residue // *Journal of Sustainable Metallurgy*. 2016. Vol. 2. pp. 316 – 331.
115. Fanghai Lu, Tangfu Xiao, Jian Lin, Anjing Li. Recovery of gallium from Bayer red mud through acidic-leaching-ion-exchange process under normal atmospheric pressure // *Hydrometallurgy*. 2018. Vol. 175. pp. 124-132. DOI:10.1016/j.hydromet.2017.10.032.
116. Frank Kauben, Bernd Friedrich. Reductive smelting of red mud for iron recovery // *Chem. Ing. Tech*. 2015. Vol. 87. No. 11. pp. 1535-1542. DOI:10.1002/cite.201500067.
117. 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.
118. 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.
119. Guozhi, L. Multi-Steps Carbonation Treatment of Calcified Slag of Red Mud. In: Grandfield J. (eds) / L. Guozhi, Z. Xiaofeng, Z. Ting'an, G. Fangfang, P. Lu, L. Yan, Z. Qiuyue, L. Yan, J. Xiaoli, H. Jicheng // *Light Metals*. 2014. Springer, Cham. PP. 91-95. DOI: 10.1007/978-3-319-48144-9_16.
120. Guozhi, L. Research on the phase transformation and separation performance in calcification - carbonation method for alumina production. In: Sadler B.A. (eds) / L. Guozhi, Z. Ting'an, P. Lu, Q. Mingxiao, L. Yan, Z. Qiuyue, J. Xiaoli, L. Yan // *Light Metals*. 2013. The Minerals, Metals & Materials Series. Springer, Cham. PP. 245-250. DOI:10.1007/978-3-319-65136-1_43.
121. Guozhi, L. The influence of the silicon saturation coefficient on a calcification-carbonation method for clean and efficient use of bauxite / L. Guozhi, Z. Ting'an, Z. Caozhen, Z. Xiaofeng, Z. Weiguang, W. Yanxiu // *Hydrometallurgy*. 2017. Vol. 174. PP. 97-104. DOI: 10.1016/j.hydromet.2017.07.001.

122. 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.
123. Khairul, M.A., Jafar Zanganeh, Behdad Moghtaderi. The composition, recycling and utilization of Bayer red mud // Resources, Conservation and Recycling. 2019. Vol. 141. pp. DOI:483-498. 10.1016/j.resconrec.2018.11.006.
124. Li-Qun, X. Direct calcification–carbonation method for processing of bayer process red mud / X. Li-Qun, Z. Ting-An, L. Guo-Zhi, Z. Xiao-Feng // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. 2018. Vol. 59. PP. 142-147. DOI: 10.3103/S1067821218020050.
125. Manivannan Sethurajan, Eric D. van Hullebusch, Yarlagadda V. Nancharaiah. Biotechnology in the management and resource recovery from metal bearing solid wastes: Recent advances // Journal of Environmental Management. 2018. Vol. 211. pp. 138-153. DOI:10.1016/j.jenvman.2018.01.035.
126. 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. C. 280-285.
127. 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.
128. 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.
129. Qiuyue, Z. Economic analysis of producing alumina with low-grade bauxite (red mud) by calcification-carbonization method. In: Grandfield J. (eds) / Z. Qiuyue, Z. Zimu, Z. Xiaofeng, L. Yan, L. Guozhi, Z. Ting'an, W. Shuchan // Light Metals. 2014. Springer, Cham. PP. 165-168. DOI:10.1007/978-3-319-48144-9_29.
130. Rachel, A. Pepper, Sara J. Couperthwaite, Graeme J. Millar Comprehensive examination of acid leaching behaviour of mineral phases from red mud: Recovery of Fe, Al, Ti, and Si // Minerals Engineering. 2016. Vol. 99. pp. 8-18. DOI:10.1016/j.mineng.2016.09.012.
131. Rodolfo Marin Rivera, Brecht Ulenaers, Ghania Ounoughene, Koen Binnemans. Extraction of rare earths from bauxite residue (red mud) by dry digestion followed by water leaching // Minerals Engineering. 2018. Vol. 119. pp. 82-92. DOI:10.1016/j.mineng.2018.01.023.
132. Rodolfo Marin Rivera, Ghania Ounoughene, Annelies Malfliet, Johannes Vind, Dimitris Panias. A study of the occurrence of selected rare-earth elements in neutralized–leached bauxite residue and comparison with untreated bauxite residue // Journal of Sustainable Metallurgy. 2019. Vol. 5. pp. 57-68. DOI:10.1007/s40831-018-0206-0.

133. Ruibing, L. Calcification reaction of red mud slurry with lime / L. Ruibing, L. Xiaolong, W. Dongxing, L. Yan, Z. Ting'an // *Powder Technology*. 2018. Vol. 333. PP. 277-285. DOI:10.1016/j.powtec.2018.04.031.
134. Ruibing, L. Calcification–carbonation method for red mud processing / L. Ruibing, Z. Ting'an, L. Yan, L. Guozhi, X. Liqun // *Journal of Hazardous Materials*. 2016. Vol. 316. PP. 94-101. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.04.072.
135. 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.
136. Suchita Rai, M.T. Nimje, M.J. Chaddha, Sweta Modak, K.R. Rao, Anupam Agnihotri. Recovery of iron from bauxite residue using advanced separation techniques // *Minerals Engineering*. 2019. Vol. 134. pp. 222-231. DOI:10.1016/j.mineng.2019.02.018.
137. Ting'an, Z. Calcification - Carbonation Method for Alumina Production by Using Low-Grade Bauxite. In: Sadler B.A. (eds) / Z. Ting'an, Z. Xiaofeng, L. Guozhi, P. Lu, L. Yan, Z. Qiuyue, J. Xiaoli, H. Jicheng // *Light Metals*. 2013. The Minerals, Metals & Materials Series. Springer, Cham. PP. 233-238. DOI: 10.1007/978-3-319-65136-1_41.
138. Wang, Y. Application of tricalcium aluminate instead of lime for the recovery of aluminum in middle-low grade bauxite in calcification-carbonization process. In: Ratvik A. (eds) / Y. Wang, T. Zhang, G. Lu, W. Zhang, X. Zhu, L. Xie // *Light Metals*. 2017. The Minerals, Metals & Materials Series. Springer, Cham. PP. 61-66. DOI:10.1007/978-3-319-51541-0_9.
139. 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.
140. 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.
141. Xiaofeng, Z. et al. Basic research on calcification transformation process of low grade bauxite In: Sadler B.A. (eds) / Z. Ting'an, L. Guozhi, L. Yan, Z. Qiutue, L. Yan, D. Zhihe // *Light Metals*. 2013. The Minerals, Metals & Materials Series. Springer, Cham. PP.239-244. DOI:10.1007/978-3-319-65136-1_42.
142. Yang Qu, Hui Li, Xiaoqing Wang. Bioleaching of major, rare earth, and radioactive elements from red mud by using indigenous chemoheterotrophic bacterium *Acetobacter* sp. // *Minerals*. 2019. 9, 67. P. 13. DOI:10.3390/min9020067.
143. Zhang, T. Comprehensive utilization of red mud: current research status and a possible way forward for non-hazardous treatment. In: Martin O. (eds) / T. Zhang, Y. Wang, G. Lu, Y. Liu, W.

Zhang, Q. Zhao // *Light Metals*. 2018. TMS 2018. The Minerals, Metals & Materials Series. Springer, Cham. PP. 135-141. DOI:10.1007/978-3-319-72284-9_18.

144. ZhangXue-kai, Zhou Kang-gen, ChenWei, Lei Qing-yuan. Recovery of iron and rare earth elements from red mud through an acid leaching-stepwise extraction approach // *J. Cent. South Univ.* 2019. Vol. 26. pp. 458-466. DOI:10.1007/s11771-019-4018-6.

145. 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.

146. Zhu, X. Processing Diasporic red mud by the calcification-carbonation method. In: Ratvik A. (eds) / X. Zhu, T. Zhang, G. Lv, F. Guo, W. Zhang, Y. Wang, L. Xie, L. Wang // *Light Metals*. 2017. The Minerals, Metals & Materials Series. Springer, Cham. PP. 83-87. DOI:10.1007/978-3-319-51541-0_12.

147. Zhu, X. Recovery of alkali and alumina from Bayer red mud by the calcification-carbonation method / X. Zhu, T. Zhang, Y. Wang, Z. Weiguang // *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. 2016. Vol. 23, PP. 257–268. DOI:10.1007/s12613-016-1234-z.

148. 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
Патент на изобретение

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2727389

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГЛИНОЗЕМА

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет" (RU)*

Авторы: *Дубовиков Олег Александрович (RU), Рис Александра Дмитриевна (RU), Сундуров Александр Владимирович (RU), Куртенков Роман Владимирович (RU)*

Заявка № 2019128848

Приоритет изобретения 12 сентября 2019 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 21 июля 2020 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 12 сентября 2039 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Извеков Г.П. Извеков

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2021666761

Программа для расчёта теоретической температуры
горения твёрдого и жидкого топлива

Правообладатель: *федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский горный университет» (RU)*

Авторы: *Дубовиков Олег Александрович (RU), Белоглазов
Илья Ильич (RU), Сундуров Александр Владимирович
(RU)*



Заявка № 2021666099

Дата поступления 15 октября 2021 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 20 октября 2021 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев

ПРИЛОЖЕНИЕ В
Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2021667347

**Программа для расчёта теоретической температуры
горения газообразного топлива**

Правообладатель: *федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский горный университет» (RU)*

Авторы: *Дубовиков Олег Александрович (RU), Белоглазов
Илья Ильич (RU), Сундуров Александр Владимирович
(RU)*



Заявка № **2021666074**

Дата поступления **15 октября 2021 г.**

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ **28 октября 2021 г.**

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Справка о возможности внедрения результатов исследования



Утверждаю



Директор Департамента
по исследованиям и разработкам
ООО «Институт Гипроникель», д.т.н.,
профессор

Л.Б. Цымбулов

Дата « » 2022 г.

СПРАВКА

о намерении внедрения результатов
кандидатской диссертации

Сундурова Александра Владимировича, по специальности
05.16.02 – Metallurgy of black, colored and rare metals

Рабочая группа Департамента по исследованиям и разработкам в составе:
Председатель Калашникова М.И. – заведующий лабораторией гидрометаллургии, д.т.н.;

Члены рабочей группы: Румянцев Д.В. – заведующий лабораторией пирометаллургии; Попов В.А. – ведущий научный сотрудник лаборатории пирометаллургии, к.т.н.; Озеров С.С. – старший научный сотрудник лаборатории пирометаллургии, к.т.н.; Пахомов Р.А. – старший научный сотрудник лаборатории пирометаллургии, к.т.н.; Васильев Ю.В. – ведущий научный сотрудник лаборатории пирометаллургии, к.т.н., доцент.

составили настоящую справку о том, что результаты диссертационной работы на тему **«Фазовые взаимодействия с участием оксида кальция в технологических системах и процессах при получении глинозёма по способу Термохимия-Байер»**, представленной на соискание ученой степени кандидата наук, представляют несомненный научно-практический интерес и могут быть использованы при моделировании работы трубчатых вращающихся печей с целью улучшения технико-экономических показателей за счёт применения различных видов топлива для проведения восстановительного обжига закиси никеля, на базе ООО «Институт Гипроникель» в виде:

- методик расчёта и моделирования процесса горения топлива;
- рекомендаций.

Использование указанных результатов позволит:

- сократить затраты на проведение восстановительного обжига закиси никеля в обжиговом отделении рафинировочного цеха АО «Кольская ГМК» за счёт возможности перехода на другой вид топлива, применительно к трубчатой вращающейся печи;
- сократить количество токсичных соединений в отходящих газах трубчатых вращающихся печей.

По итогам рассмотрения диссертационной работы Сундурова Александра Владимировича, рабочей группой принято решение о возможности внедрения её результатов, при возникновении такой необходимости, в части использования зарегистрированных программ для ЭВМ (свидетельство о регистрации программ для ЭВМ № 2021666761 «Расчёт теоретической температуры горения твёрдого и жидкого топлива» и № 2021667347 «Расчёт теоретической температуры горения газообразного топлива»), позволяющих проводить оценку применимости того или иного вида топлива для пирометаллургических агрегатов, применяемых на «ПАО «ГМК «Норильский Никель», в срок до 01.06.2028.

Председатель комиссии

Заведующий лабораторией
гидрометаллургии, д.т.н.



М.И. Калашникова

Члены комиссии:

Заведующий лабораторией
пирометаллургии



Д.В. Румянцев

Ведущий научный сотрудник
лаборатории пирометаллургии, к.т.н.



В.А. Попов

Ведущий научный сотрудник
лаборатории пирометаллургии, к.т.н., доц.



Ю.В. Васильев

Старший научный сотрудник
лаборатории пирометаллургии, к.т.н.



С.С. Озеров

Старший научный сотрудник
лаборатории пирометаллургии, к.т.н.



Р.А. Пахомов