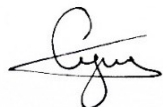


На правах рукописи

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*

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Санкт-Петербург – 2022

Диссертация выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет».

Научный руководитель:

доктор технических наук, старший научный сотрудник

Дубовиков Олег Александрович

Официальные оппоненты:

Логинова Ирина Викторовна

доктор технических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», кафедра металлургии цветных металлов, профессор;

Немчинова Нина Владимировна

доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский национальный исследовательский технический университет», кафедра металлургии цветных металлов, заведующий кафедрой.

Ведущая организация - Акционерное общество "Научно-проектное объединение "РИВС", г. Санкт-Петербург.

Защита диссертации состоится 28 сентября 2022 г. в 12 ч. 00 мин на заседании диссертационного совета ГУ 212.224.03 Горного университета по адресу: 199106, г. Санкт-Петербург, 21-я В.О. линия, д.2, ауд. № 1171а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Горного университета и на веб-сайте www.spmi.ru.

Автореферат разослан 28 июля 2022 г.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
диссертационного совета



БОДУЭН
Анна Ярославовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 глинозема 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 темы исследования. 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, использующихся 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 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 “Нанопизика 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.

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.

Публикации по работе. 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 диссертации. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка литературы, включающего 148

наименований, и 4 приложений. Работа изложена на 152 страницах машинописного текста, содержит 25 таблиц и 92 рисунка.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранного направления исследования, сформулированы цель и задачи, идея, научная новизна работы, а также отражена теоретическая и практическая значимость полученных результатов исследований.

В первой главе рассмотрены основные минералы алюминий содержащего сырья, приводится анализ существующих методов производства глинозёма, способов переработки низкокачественного алюминий содержащего сырья, а также технологии по утилизации красных шламов.

Во второй главе рассмотрены области существования гидрогранатов кальция и растворимость соединений кальция. Проведена оценка возможности применения технологий «Термохимия-Байер» и «Calcification-Carbonization» применительно к отечественному глинозём содержащему сырью. Описана методика проведения экспериментальных исследований, включающая: подготовку исходного материала к лабораторным опытам, проведение основных технологических операций и анализа промежуточных продуктов.

В третьей главе приведены и обсуждаются результаты экспериментальных исследований. Представлены результаты анализа исходного сырья, показано влияние параметров обжига на обескремнивание термоактивированного боксита, с последующим выщелачиванием наработанного бокситового концентрата по способу Байера. Отображено влияние добавок оксида кальция при его дозировании на различных этапах способа «Термохимия-Байер». Приведены результаты опробования технологии «Calcification-Carbonization» на промышленном красном шламе.

В четвертой главе приводятся аппаратурно-технологические решения применительно к технологии «Термохимия-Байер» с дозированием оксида кальция на различных переделах. Проведен анализ различных видов топлив на возможность их применения для проведения обжига сырья. Проведено сравнение технико-

экономических показателей технологии «Термохимия-Байер» со способом спекания в области проведения обжига материала.

В заключении приводится обобщение полученных результатов, выводы и рекомендации по материалам выполненных исследований и разработок.

Основные результаты исследований отражены в следующих защищаемых положениях:

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.

Общеизвестно, что переработка глинозём содержащего сырья по способу Байера приводит к связыванию диоксида кремния, оксидов алюминия и натрия в гидроалюмосиликат натрия, который является одной из фаз красного шлама, уходящего в отвал. Всё описанное ранее справедливо и к технологии «Термохимия-Байер». Для снижения этих потерь предлагается использовать кальций содержащее сырьё, вносимое согласно технологической схеме на различных переделах (рисунок 1).

При моделировании технологической схемы следует учитывать необратимые изменения в структуре бокситов, которые протекают при термической активации, а также природу материалов и растворов, получаемых в результате химических превращений на различных переделах. Основная идея активационного обжига заключается в фазовых превращениях исходных алюмосиликатов с образованием аморфной формы диоксида кремния и γ -фазы оксида алюминия, с учётом того, что возможен синтез из их термодинамически устойчивой фазы – муллита, образование которой напрямую связано с температурно-временным параметром обжига. Для подтверждения этого утверждения образцы бокситов месторождений Северной Онеги и Среднего Тимана подвергались обжигу при различных температурах и экспозициях, с последующим проведением обескремнивания огарка (рисунок 2).

Анализ полученных графических зависимостей позволил установить, что с изменением температур обжига изменяются не только показатели обескремнивания, но и скорости протекания этого процесса. Проследить изменения во времени можно, продифференцировав полученные уравнения регрессии (рисунок 3).

Пересечение с осью абсцисс соответствует времени максимального извлечения диоксида кремния в щелочной раствор. Полученные графические зависимости позволили определить температурно-временной интервал (рисунок 4) обжига боксита.

Полученная графическая зависимость позволяет утверждать, что рациональная температура, с точки зрения проведения технологического процесса по способу «Термохимия-Байер», находится в районе 975-1000 °С. Путем использования полученных результатов был наработан бокситовый концентрат, который в дальнейшем подвергался автоклавному выщелачиванию по способу Байера. Извлечение глинозёма составило 94,5% от теоретически возможного.

В рамках предлагаемого способа изучался процесс автоклавного выщелачивания при внесении различного количества оксида кальция в качестве активирующей добавки для выщелачивания и диаспор-бемитовых бокситов. Исследования проводились на наработанном бокситовом концентрате (Северная Онега) следующего состава (масс. %): 75,3 – Al_2O_3 ; 6,1 – SiO_2 ; 6,1 – Fe_2O_3 ; 1,5 – Na_2O и $\mu_{Si} = 12,3$. Для сравнения результатов использовался бокситовый концентрат (Средний Тиман) состава (масс. %): 52,94 – Al_2O_3 ; 2,38 – SiO_2 ; 33,57 – Fe_2O_3 ; 0,03 – Na_2O и $\mu_{Si} = 22,2$.

Для определения влияния добавок оксида кальция при выщелачивании бокситового концентрата (Северная Онега) была поставлена серия опытов с дозировкой CaO в интервале 0÷26,4% от массы бокситового концентрата (рисунок 5). Параметры проведения процесса: температура 240°С; экспозиции 2 часа и каустический модуль алюминатного раствора $\alpha_k=3,5$.

Интерпретация экспериментальных данных позволила установить, что увеличение дозировки оксида кальция приводит к снижению содержания щелочи в кеке при одновременном

уменьшении перевода глинозёма в раствор. По данным РФА (рисунок 6) повышенные добавки оксида кальция (свыше 10% масс.) приводят к увеличению окристаллизованности фазы гидрограната и, как следствие, к увеличению доли гидрограната, что в последствии увлекает за собой оксид алюминия в отвал и снижает извлечение глинозёма из бокситов.

При выщелачивании бокситового концентрата без оксида кальция на дифрактограммах присутствует большое количество рефлексов слабой и средней интенсивности, что говорит о плохой раскристаллизованности проб. Анализ межплоскостных расстояний этих рефлексов показывает, что в данных пробах присутствуют, по крайней мере, два типа гидроалюмосиликата натрия (далее – ГАСН): содалит и канкрениит. Проба с СаО - 0,5% имеет весьма сложный фазовый состав и вызывает сложности в идентификации фаз. Появляется новая фаза типа гидросиликата кальция. Увеличение дозировки оксида кальция до 1% не приводит к значительным изменениям фазового состава, однако, появляется новая фаза – гидрогранат. Дальнейшее увеличение количества СаО способствует нарастанию количества гидрограната и совершенствованию его структуры. Наилучшей окристаллизованности фаза гидрограната достигает при СаО – 26,38%.

Для сравнения экспериментальных данных проводились лабораторные опыты на наработанном концентрате из бокситов Среднего Тимана при дозировке оксида кальция в пределах 0÷17% от навески боксита (рисунок 7). Условия автоклавного выщелачивания аналогичны бокситам Северной Онеги.

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 СаО 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 8.

По полученным результатам можно судить о том, что при выщелачивании низко кремнистого бокситового концентрата без

добавления оксида кальция наблюдается одна хорошо идентифицируемая кристаллическая фаза – гематит. Увеличение добавки CaO до 8,43% приводит к значительному возрастанию содержания гидрограната. Дальнейшее увеличение дозировки создает условия для улучшения окристаллизованности гидрограната.

Согласно рисунку 7 извлечение глинозема не превышает 91% от теоретически возможного и является недостаточным. 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 шлама достичь не удалось. Увеличение температуры автоклавного выщелачивания бокситового концентрата до 280 °С с добавлением оксида кальция также не приводит к увеличению извлечения глинозёма.

Для изучения возможности доизвлечения глинозема из красного шлама, наработанного из боксита месторождения Северной Онеги, с максимальной дозировкой оксида кальция (26,4%), шлам подвергался обработке содовым раствором концентрацией $[Na_2O]_{уг} = 50 \text{ г/дм}^3$, при температуре 95 °С, Ж:Т=5:1 и продолжительности от 2 до 6 часов. Результаты фазового анализа приведены на рисунке 9.

При проведении содовой обработки красного шлама возможно частично перевести карбонатную щелочь в каустическую при одновременном доизвлечении 26÷43% глинозема от содержания его в красном шламе. Независимо от продолжительности воздействия (2, 4 и 6 часов) на красный шлам содовых растворов твёрдая фаза представлена двумя кристаллическими соединениями: кварцитом и карбонатом кальция (в виде кальцита). Применение двух стадий выщелачивания бокситового концентрата и красного шлама позволяет сократить потери щелочи в отвал и позволит расширить возможности применения красного шлама.

В предлагаемом способе «Термохимия-Байер» (рисунок 10) предполагалось проводить обжиг как совместно с оксидом кальция, так и без него. Далее осуществляется обескремнивание огарка щелочным раствором, затем бокситовый концентрат подвергается

переработке по способу Байера. Регенерацию оборотного кремнещелочного раствора возможно осуществить в две стадии: на первой стадии путем проведения карбонизации из раствора выделяется, в основном, диоксид кремния, а на второй, за счет введения известкового молока, осуществляется каустификация щелочи. После автоклавного выщелачивания бокситового концентрата образующийся красный шлам предлагается подвергать обработке содовыми растворами для доизвлечения глинозёма.

Наиболее энергоёмкая операция в предлагаемой технологии – передел обжига (термическая активация) боксита. Помимо обжига алюминий содержащего сырья в трубчатых вращающихся печах возможно проводить обжиг CaCO_3 для получения необходимого компонента – CaO , идущего на стадии автоклавного выщелачивания бокситового концентрата, и передел содовой обработки гидрогранатового красного шлама. Для оптимизации передела обжига необходимо провести анализ работы трубчатой печи и рассчитать теоретически достижимые температуры горения различных видов топлив с целью улучшения технико-экономических показателей передела обжига материала.

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.

Одним из возможных направлений в сфере улучшения технико-экономических показателей глиноземного производства является замена энергоносителя, используемого для пирометаллургических агрегатов.

С позиции воздействия на экологию все большую актуальность приобретают технологии с применением газообразного топлива, так как при сгорании такого топлива количество вредных соединений значительно ниже по сравнению с твёрдыми и жидкими топливами. Однако, необходимо учитывать и другие факторы, такие как: состав и теплотворная способность топлива, калориметрическая и теоретическая температуры горения, коэффициент избытка

воздуха, пирометрический коэффициент и конструкционные особенности печи.

При переработке низкокачественного алюминий содержащего сырья согласно технологии «Термохимия-Байер» предлагается заменить энергоёмкий процесс спекания шихты на более экономичный обжиг боксита. Для оценки целесообразности данного мероприятия необходимо было определить параметры исходного материала, температурный режим процесса и оценить применимость различных видов топлив. Были проведены теоретические исследования по обжигу низкокачественных бокситов в трубчатой вращающейся печи. Исходя из необходимой температуры обжига низкокачественного боксита была рассчитана температура материала (1000°C) и газового потока (1300°C) внутри печи и проведено сравнение различных видов топлив с изменением избытка дутья для определения перспективных топлив. Расчёт температуры газового потока сводился к вычислению теоретической температуры горения топливной смеси с учётом диссоциации продуктов сгорания, для этого с целью упрощения вычислительных операций были созданы программные продукты для ЭВМ в среде MATLAB (рисунок 11). Предлагаемый алгоритм нахождения теоретической температуры процесса горения в трубчатой вращающейся печи сводится к чисто аналитическому решению, на основании методических указаний по проектированию печей.

В качестве исходных данных – состава топливной смеси - приняты средние значения для каждого вида топлива. Коэффициент избытка воздуха изменялся от 1 до 2 с шагом 0,1. В результате, были получены графические зависимости теоретической температуры горения топлива от избытка подаваемого дутья (рисунок 12).

Для достижения необходимой температуры газового потока в районе 1300°C , учитывая пирометрический коэффициент трубчатой вращающейся печи, принимаемый 0,85, необходимо достижение теоретической температуры горения топлива порядка 1530°C . По результатам расчётов можно сделать однозначный вывод, что сжигание любого вида топлива позволяет достичь теоретической температуры свыше 1500°C . Приведенные выше значения

представлены для обжига боксита, однако, и для кальцинации известняка необходим такой же температурный интервал.

Рассматривая пирометаллургический передел термической активации и его предшественника – способ спекания, происходящий в трубчатых вращающихся печах, можно выделить несколько видов топлива, используемых для топki 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.

Для оценки экономической составляющей передела термической активации низкокачественного бокситового сырья по способу «Термохимия-Байер» и существующего способа спекания было проведено сравнение технико-экономических показателей рассматриваемых переделов путём сопоставления способов и различных видов топлив. В результате экономический эффект от применения обжига материала взамен его спекания при использовании природного газа в качестве энергоносителя составит 6036,8 тыс. руб./год.

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 составу 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. Полиминеральное 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 пределах 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 аппаратно-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:

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

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях из Перечня ВАК:

1. Дубовиков, О.А. Поведение бокситовых концентратов на стадии выщелачивания по способу Байера / О.А. Дубовиков, А.Д. Рис, **А.В. Сундуrow** // Вестник Иркутского Государственного Технического Университета. 2019. – Т.23. – № 2. – С. 395-403.

2. Сизяков, В.М. 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. 2019. – Т.23. – № 2. – С. 1032-1041.

Публикации в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus:

3. Dubovikov, O.A. Thermochemical activation of hydrated aluminosilicates and its importance for alumina production / O.A. Dubovikov, V.N. Brichkin, A.D. Ris, **A.V. Sundurov** // Non-ferrous Metals. – 2018. – P. 10-15.

4. Dubovikov, O.A. Thermochemical processing of bauxites of the north onega region / Dubovikov O.A., **Sundurov A.V.**, Ustinov I.D. // Obogashchenie Rud. – 2021 (3). – P. 14-18.

5. Dubovikov, O.A. Leaching kinetics for thermally activated bauxite / Dubovikov O.A., **Sundurov A.V.** // Obogashchenie Rud. – 2021 (4). – P. 34-39.

Патенты:

6. Патент № 2727389 С1 Российская Федерация, МПК С01F 7/06. Способ получения глинозема: № 2019128848: заявл. 12.09.2019: опубл. 21.07.2020 / О.А. Дубовиков, А.Д. Рис, **А.В. Сундуrow**, Р.В. Куртенков; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет».

7. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2021666761 Российская Федерация. Программа для расчёта теоретической температуры горения твёрдого и жидкого топлива: № 2021666099: заявл. 15.10.2021: опубл. 20.10.2021 / О.А. Дубовиков, И.И. Белоглазов, **А.В. Сундуrow**; заявитель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет».

8. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2021667347 Российская Федерация. Программа для расчёта теоретической температуры горения газообразного топлива: № 2021666074: заявл. 15.10.2021: опубл. 28.10.2021 / О.А. Дубовиков, И.И. Белоглазов, **А.В. Сундуrow**; заявитель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет».



Рисунок 1 – Технологическая схема термохимического обогащения алюминий содержащего сырья по технологии «Термохимия-Байер»

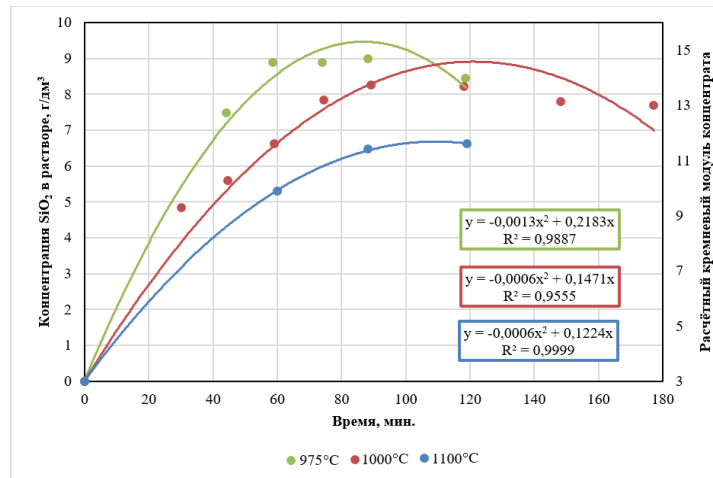


Рисунок 2 – Влияние температуры обжига боксита североонежского месторождения на степень обескремнивания огарка

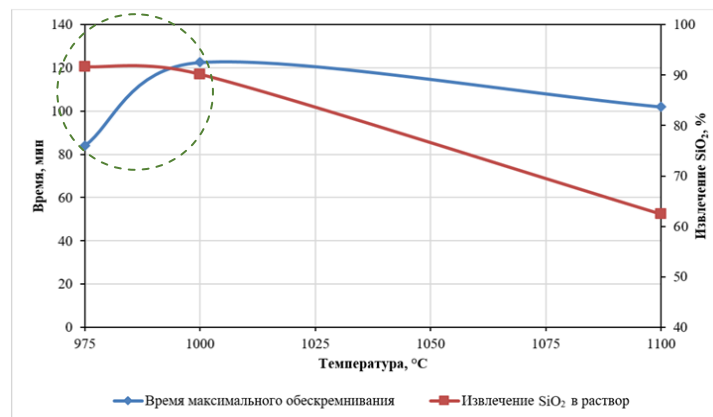


Рисунок 4 – Выбор температуры обжига на основании процесса обескремнивания

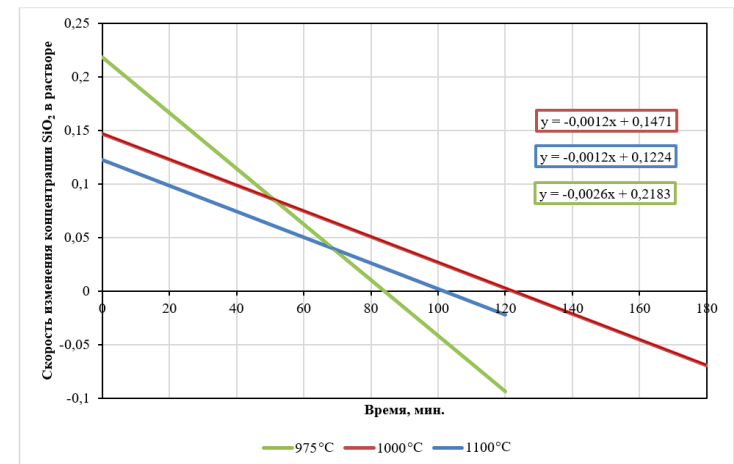


Рисунок 3 – Скорость обескремнивания огарка

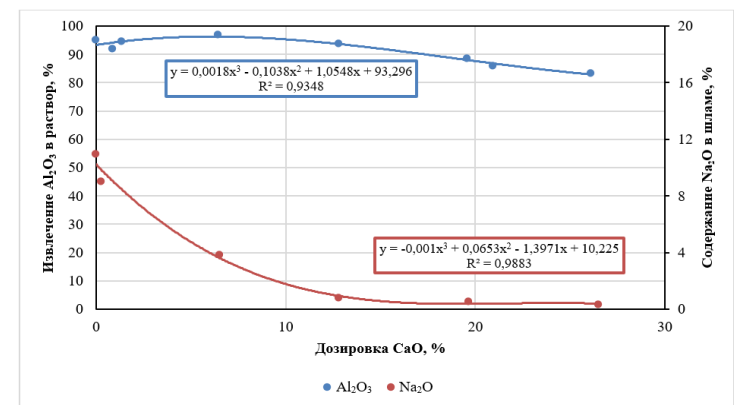


Рисунок 5 – Влияние дозировки оксида кальция на извлечение глинозёма и содержание щелочи в шламе

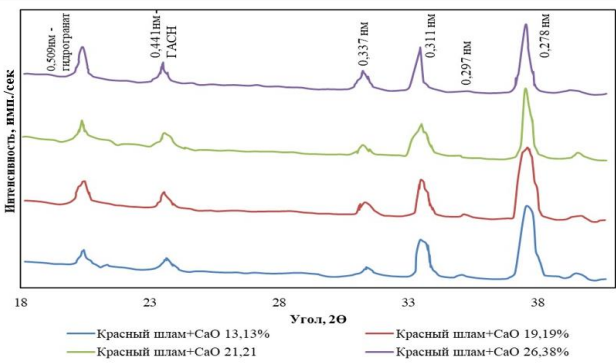
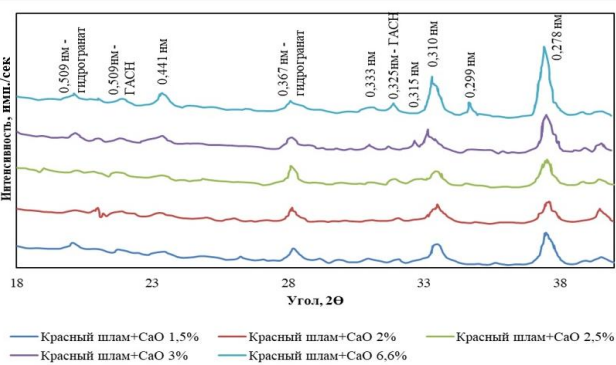
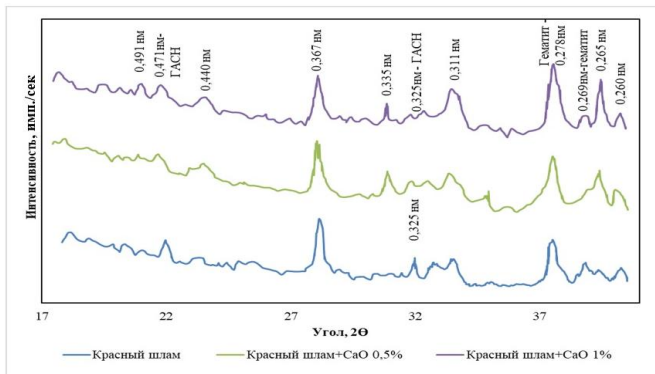


Рисунок 6 – Дифрактограммы красных шламов после выщелачивания

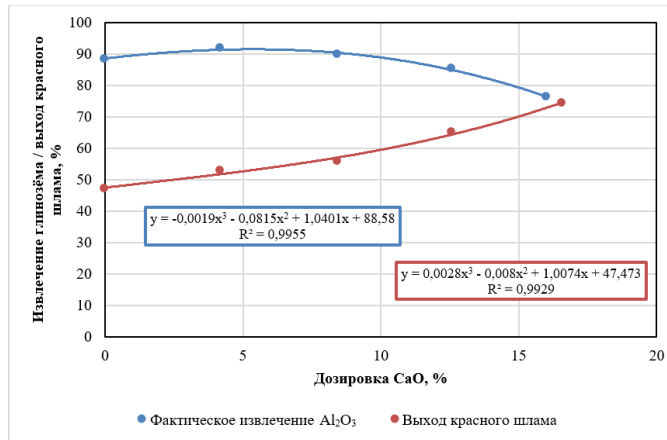


Рисунок 7 – Извлечение Al_2O_3 и выход красного шлама после выщелачивания бокситового концентрата с различными дозировками CaO

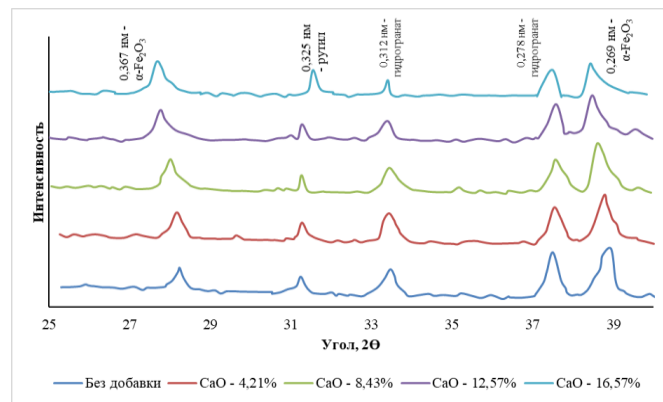


Рисунок 8 – Дифрактограммы красных шламов с различной дозировкой CaO в % от веса боксита

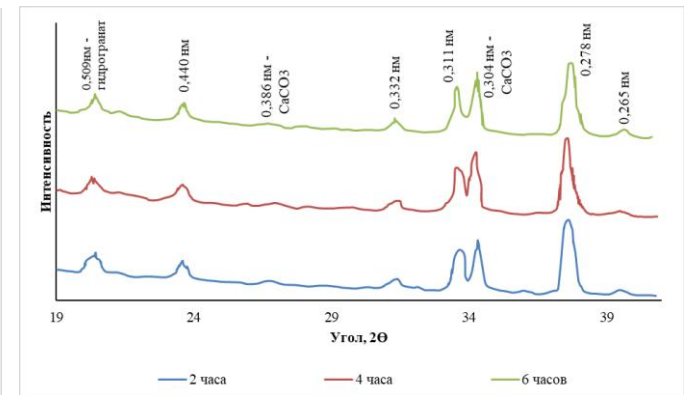


Рисунок 9 – Дифрактограммы продуктов выщелачивания красного шлама

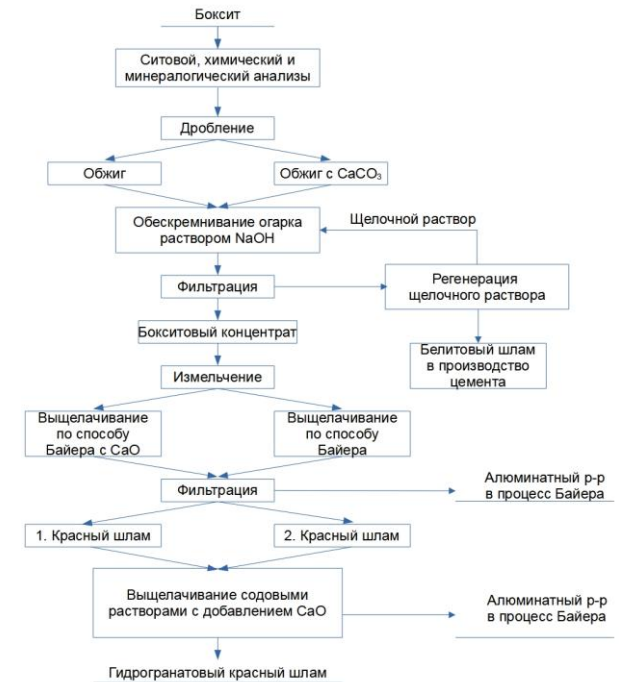


Рисунок 10 – Предлагаемая технологическая схема осуществления процесса «Термохимия-Байер» с добавками окиси кальция

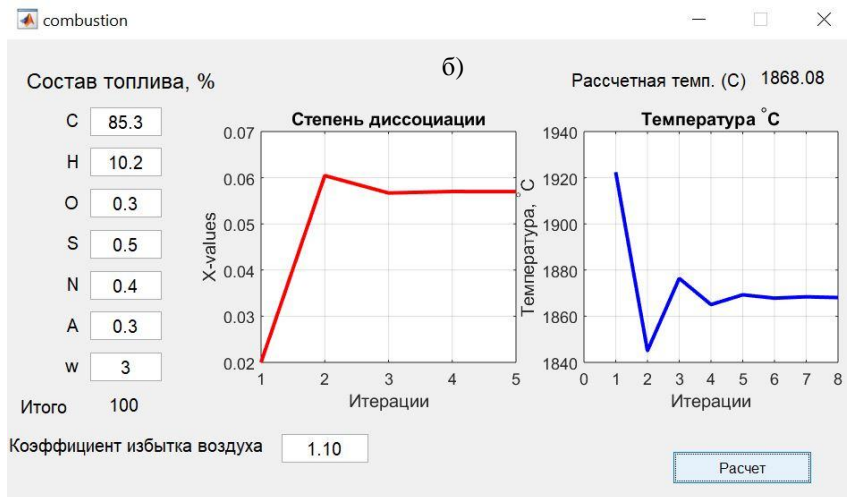
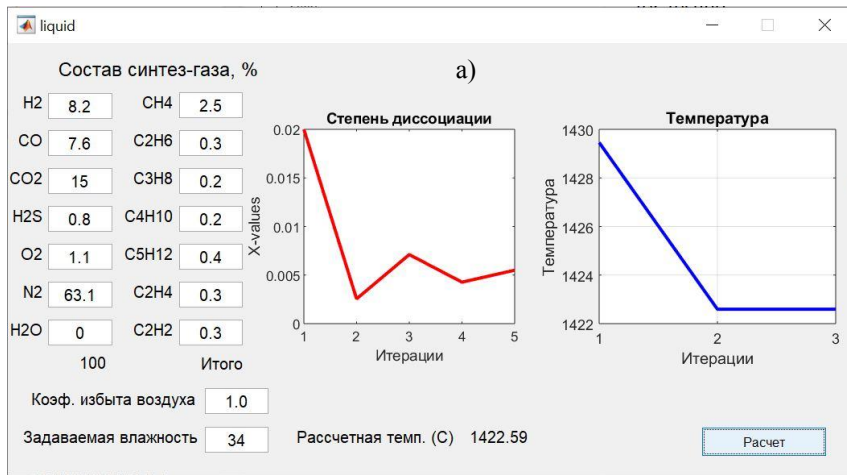


Рисунок 11 – Пример программы для расчёта теоретической температуры горения топлива: а) газообразного топлива; б) жидкого и твёрдого топлива

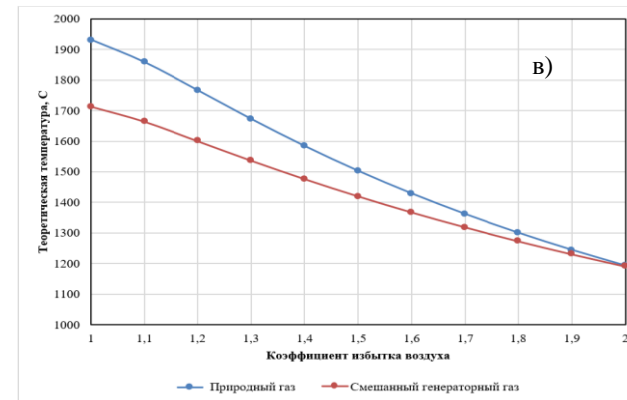
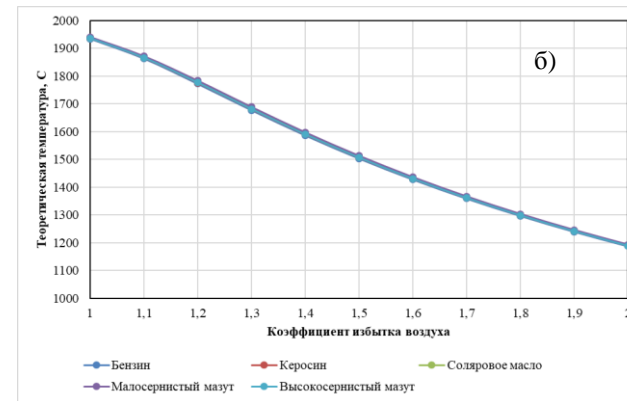
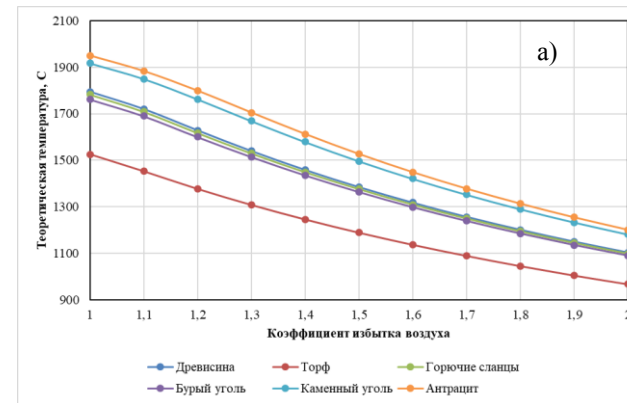


Рисунок 12 – Изменение теоретической температуры горения топлив от количества подаваемого дутья: а) твёрдое топливо; б) жидкое топливо; в) газообразное топливо