

На правах рукописи



Чайкин Леонид Иванович

**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ БОКСИТОВ
СРЕДНЕГО ТИМАНА СОВМЕСТНО С ПОЛУПРОДУКТАМИ
СПЕКАТЕЛЬНОГО ПЕРЕДЕЛА В ПРОЦЕССЕ БАЙЕР-СПЕКАНИЕ**

05.16.02 – Metallургия черных, цветных и
редких металлов

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2015

Работа выполнена на кафедре «Металлургия тяжелых цветных металлов» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель: кандидат технических наук, доцент
Логинова Ирина Викторовна

Официальные оппоненты: **Шемякин Владимир Сергеевич**,
доктор технических наук, профессор,
ЗАО «Научно-производственная компания
«Техноген», г. Екатеринбург, директор;

Ордон Сергей Федорович,
кандидат технических наук,
Богословский алюминиевый завод – филиал
ОАО «Сибирско-Уральская Алюминиевая
компания», начальник службы управления
проектами модернизации

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Сибирский
федеральный университет», г. Красноярск

Защита диссертации состоится «29» декабря 2015 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета Д 212.285.05 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <http://dissovet.science.urfu.ru/news2>

Автореферат диссертации разослан «__» ноября 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Сулицин Андрей Владимирович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

В настоящее время в мире производится около 100 млн тонн глинозема ежегодно, из них более 90% получают из высококачественных гиббситовых бокситов при помощи процесса Байера, оставшуюся часть – кислотными или пиromеталлургическими способами.

Отсутствие запасов высококачественных бокситов в России привело к необходимости разработки в СССР альтернативных технологий получения глинозема из собственного сырья. Так был изобретен способ Байер-спекание, который был использован при запуске Уральских алюминиевых заводов в 30 – 40-х годах XX века. По данной технологии одновременно осуществляется переработка низкокачественных и высококачественных диаспор-бемитовых бокситов на разных ветках: ветка Байера и ветка спекания.

Комбинированный процесс позволяет использовать преимущества, как процесса Байера, так и способа спекания: экономичность и способность перерабатывать низкокачественное сырье. Несмотря на это, себестоимость глинозема, получаемого способом Байер-спекание, на 20% выше, чем у зарубежных заводов, работающих по классическому способу Байера.

Высокая себестоимость глинозема, получаемого комбинированным способом, связана с большими энергетическими затратами на спекании. Следовательно, в существующих рыночных условиях отечественным заводам тяжело конкурировать с зарубежными поставщиками и необходимо совершенствовать технологию Байер-спекание.

Как показали работы, выполненные Логиновой И.В. совместно с другими сотрудниками кафедры Metallургии легких металлов Уральского федерального университета, одним из наиболее перспективных способов совершенствования процесса Байер-спекание является дальнейшая интеграция двух процессов, лежащих в основе комбинированной технологии – применение полупродуктов спекательного передела при выщелачивании ветви Байера.

Одним из таких полупродуктов является огромное количество пыли, образующееся при спекании бокситовых шихт. Как показали предварительные исследования, данный материал не только приводит к потерям ценной каустической щелочи с отходящими газами, но также, из-за высокой кратности пылевозврата, значительно снижает КПД печи спекания.

Целью диссертационной работы является исследование возможности совершенствования способа Байер-спекание путем использования пылей электрофильтров печи спекания при автоклавном выщелачивании бокситов, а также изучение влияния пыли электрофильтров на седиментационные свойства красного шлама.

Для осуществления поставленной цели необходимо решить следующие **задачи:**

1. Изучить физико-химические характеристики пыли электрофильтров спекательного передела и их поведение при выщелачивании в воде и щелочно-алюминатных растворах.
2. Исследовать влияние добавки пыли электрофильтров печи спекания на выщелачивание бокситов и совместное выщелачивание бокситов и бокситовых спеков в оборотных алюминатных растворах.
3. Изучить влияние высокотемпературного выщелачивания на совместную переработку бокситов, спеков и пылей электрофильтров в ветке Байера.
4. Изучить физико-химические свойства красного шлама, полученного при выщелачивании бокситов и бокситовых спеков в присутствии пыли электрофильтров печи спекания.

Научная новизна:

Впервые определены физико-химические свойства пылей электрофильтров отделения спекания Уральских глиноземных заводов, в их составе обнаружено минеральное соединение $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{CO}_2\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ типа гидрокарбоалюмината кальция, которое обладает коагулирующими свойствами, что положительно сказывается на седиментационных свойствах красных шламов.

Впервые показано, что при выщелачивании пылей электрофильтров в щелочно-алюминатных растворах при температурах 260-280°C образуются алюможелезистые гидрогранаты.

Достоверность полученных результатов подтверждается всесторонним изучением информации связанной с комбинированными способами производства глинозема, использованием современных физических и физико-химических методов анализа: ИК-спектроскопия, рентгенофазовый анализ, рентгеноспектральный флуоресцентный анализ, термические методы анализа (ДТА и ТГА) и классический химический анализ. Кроме того применялись стандартные отраслевые методики определения химического состава алюминатного раствора и твердой фазы. Полученные данные соответствуют известным из литературы данным по образованию алюможелезистых гидрогранатов при высокотемпературном выщелачивании процесса Байера.

Практическая значимость

Разработана усовершенствованная технология комплексной переработки бокситов Среднего Тимана способом Байер-спекание параллельный вариант с введением пыли электрофильтров в ветвь Байера, что позволяет повысить сквозное извлечение глинозема на 1-2% и снизить потери каустической щелочина 0,2-0,9% от оборота в пересчете на Na_2O_k .

Подтверждена возможность совместного выщелачивания спеков бокситовых шихт с бокситами Среднего Тимана, как нового и малоизученного сырья. Уставлено, что повышение температуры совместного выщелачивания до 260-280°C позволяет снизить концентрацию оборотных

растворов по $\text{Na}_2\text{O}_{\text{к}}$ с 300 г/л до 280-250 г/л, а время выдержки – с 120 мин до 90-60 мин соответственно.

Показано, что добавка пыли электрофильтров в систему промывки красного шлама спекательного передела позволяет получить светлый слив уже после первой стадии отмывки без применения коагулянт-флокулянтов.

Исследовано влияние пыли электрофильтров на совместное выщелачивание бокситов и бокситовых спеков при высоких температурах, а также влияние пыли электрофильтров на последующее сгущение красного шлама.

Положения, выносимые на защиту:

1. Пыль электрофильтров является балластом, снижающим КПД печи.
2. Наибольшее количество каустической щелочи содержится в пылях электрофильтров, и она безвозвратно теряется с отходящими газами.
3. Химический состав пыли электрофильтров и спека значительно отличаются друг от друга. В первую очередь, это связано с незавершенностью процесса спекания пыли, которая достаточно легкая и очень быстро проходит горячие зоны печи.
4. При выщелачивании пыли электрофильтров при 240 °С в оборотном алюминатном растворе образуются алюможелезистые гидрогранаты.
5. Использование пыли электрофильтров в качестве дополнительного компонента при выщелачивании бокситов по способу Байера позволяет повысить степень извлечения глинозема в раствор на 1-2%, снизить количество добавляемой извести, снизить на 0,2-0,9% содержание щелочи в красном шламе.
6. Высокотемпературное выщелачивание при совместном выщелачивании бокситов, бокситовых спеков и пыли электрофильтров позволяет снизить концентрацию оборотного раствора на 50-70 г/л, а продолжительность выщелачивания на 30 минут без снижения степени извлечения глинозема.
7. Добавка пыли электрофильтров при выщелачивании бокситов в цикле Байера практически не ухудшает седиментационных свойств красного шлама, а негативные последствия снимаются уже на 3 стадии промывки.

Апробация работы

Материалы диссертации докладывались и обсуждались на конференциях: Международная научно-техническая конференция «Металлургия легких и тугоплавких металлов» (Екатеринбург, 2008 г.), Международная научно-практическая конференция «Металлургия цветных металлов. Проблемы и перспективы» (Москва, 2009 г.), Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Проблемы экологии и рационального природопользования стран АТЭС и пути их решения» (Москва, 2010 г.), II Международная интерактивная научно-практическая конференция «Инновации в материаловедении и металлургии» (Екатеринбург, 2012 г.).

Личный вклад автора состоит в планировании и проведении всех экспериментов, обработке и интерпретации полученных результатов, подготовке публикаций по результатам исследования.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 11 научных работ, в том числе 2 статьи в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК; 1 патент Российской Федерации на изобретение; 4 статьи в сборниках материалов международных конференций.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, списка использованной литературы (143 наименования работ отечественных и зарубежных авторов), содержит 115 страниц машинописного текста, 32 рисунка, 15 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследований, сформулированы цель работы, научная новизна и практическая значимость, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приводится анализ существующей сырьевой базы глиноземной промышленности в России и за рубежом и перспективного сырья в будущем. Обобщены известные методы переработки высококремнистого глинозем содержащего сырья, а также дана оценка вероятности их применения в промышленности. Рассмотрены основные направления модернизации комбинированного способа Байер-спекание, включающие уменьшение энергетических затрат и материальных потоков, совместное выщелачивание бокситов и бокситовых спеков, высокотемпературное выщелачивание бокситов в ветви Байера.

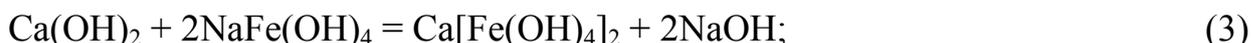
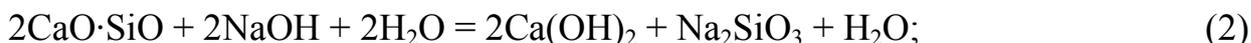
Во второй главе показаны теоретические предпосылки совместного выщелачивания бокситов и бокситовых спеков, объясняющие механизм образования низкощелочного продукта обескремнивания. Далее подробно изучены физико-химические свойства пылей печей спекания Уральских алюминиевых заводов различными современными методами анализа с целью определения возможности их использования вместо бокситовых спеков при совместном выщелачивании.

Положительные результаты совместного выщелачивания боксита и спека объясняются тем, что гидролиз феррита натрия в спеке замедляется в концентрированных щелочно-алюминатных растворах. Активный оксид кальция взаимодействует с ферритом натрия и кремнезёмом с образованием соединения $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Следовательно, возможно сокращение потерь полезных компонентов за счёт отсутствия образования нежелательных соединений типа $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0,5\text{SiO}_2\cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$, что и обеспечивает сокращение потерь щёлочи и глинозёма с красным шламом.

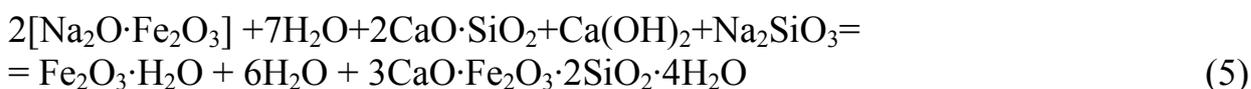
Процесс взаимодействия гидроксида железа со щелочными растворами представлен как совокупность процессов гидратации, комплексообразования

и трансформации ионных форм железа в зависимости от концентрации щелочи в растворе с образованием коллоидной формы.

Основная реакция образования железистых гидрогранатов складывается из суммы четырех реакций, представленных ниже:



Суммарная реакция имеет следующий вид:



Следовательно, в присутствии соединений Fe^{3+} наибольшей растворимости (аморфная $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\alpha\text{-FeOOH}$, $\beta\text{-FeOOH}$) кальций взаимодействует с ферритом натрия с образованием железосодержащей фазы – гидрогранатов.

Исследуя отделения спекания уральских заводов на предмет возможных усовершенствований, нами обнаружен еще один интересный объект исследования, который может содержать соединения Fe^{3+} высокой растворимости и к тому же являющийся балластом - огромное количество пыли, образующееся при спекании бокситовых шихт.

При попадании бокситовой шихты в виде пульпы во вращающуюся печь спекания с ней происходят различные физико-химические превращения, и в процессе образования спека возникает большое количество пыли (по практическим данным до 50–60% от загружаемой шихты).

Загружаемый материал находится в постоянном движении, перемешивается и истирается о футеровку, соответственно, часть продуктов реакций из различных зон печи увлекается отходящими газами и в виде пыли уносится во внепечное пространство, где улавливается системой газоочистки.

Система газоочистки состоит из пылевой камеры, группы циклонов и электрофилтра. Вывести всю пыль из технологического процесса нельзя, так как это нарушит тепловой баланс печи и сильно затруднит движение шихты в зоне сушки.

Для того чтобы показать возможность использования пыли печей спекания при совместном выщелачивании с бокситами для совершенствования процесса Байер-спекание, были проведены различные физико-химические методы анализа. За счет кратности пылевозврата усредняется химический и минералогический составы пыли, что видно по

результатам ИК-спектрометрии пылей Уральского алюминиевого завода (Рисунок 1).

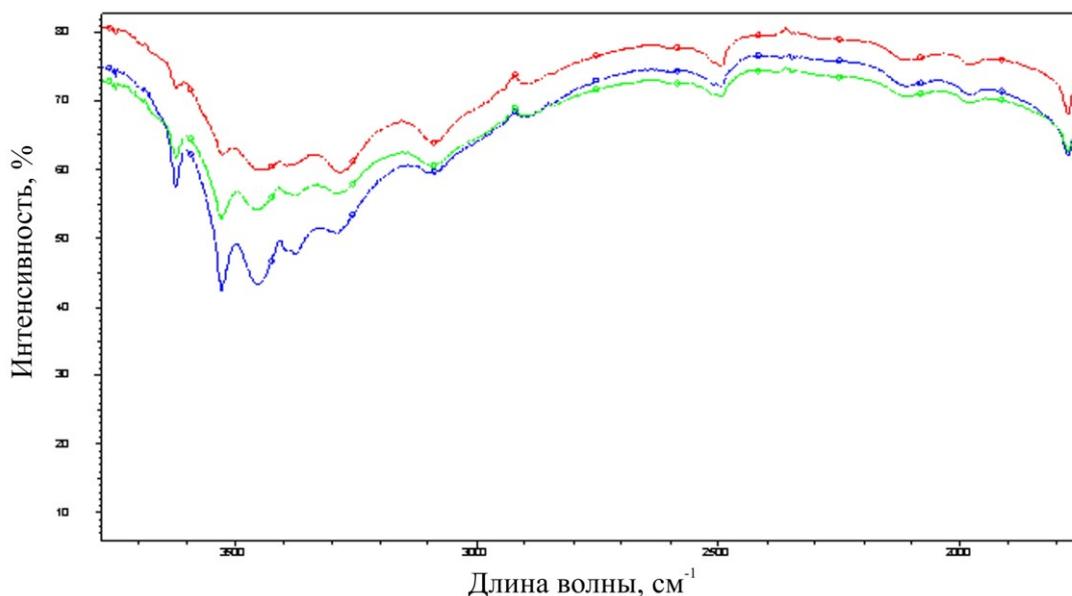


Рисунок 1 – Результаты ИК-спектрометрии сравнения пылей, улавливаемых на различных стадиях системы пылеулавливания: 1 (красный) – пылевая камера, 2 (зеленый) – группа циклонов, 3 (синий) – электрофильтр (двухкомпонентная шихта)

На диаграмме рисунка 1 видно, что в районе $3500-3800\text{ см}^{-1}$ наблюдаются два интенсивных пика с максимумами 3620 см^{-1} и 3530 см^{-1} , которые указывают на валентные колебания химических связей $\nu\text{H-OH}$, характеризующие наличие в соединении гидроксил-ионов, что косвенно указывает на наличие гидроксидов щелочных металлов, а именно натрия.

Судя по интенсивности, преобладающее количество химических связей подобного типа находится в пыли электрофильтров (синий спектр). Это также подтверждается из рентгенограмм сравнения всех видов пылей двухкомпонентных шихт (Рисунок 2).

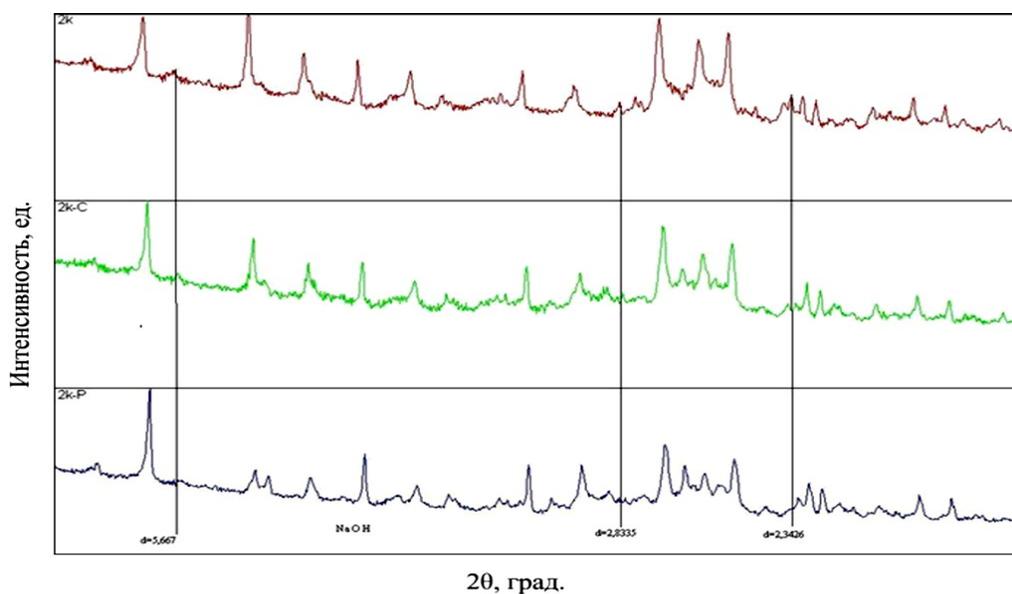


Рисунок 2 – Рентгенограмма сравнения интенсивности пылей: 1 – 2к-пыль электрофильтров, 2 – 2кс-группа циклонов, 3 – 2кр-пылевая камера

Следовательно, наибольшее количество каустической щелочи обнаруживается в пыли электрофильтров (ПЭФ), поэтому данная фракция была подвергнута дальнейшему исследованию методом синхронного термического анализа (рисунок 3).

Эндотермические эффекты при 246 °С и 292 °С, а также при 456 °С и 518 °С указывают на присутствие смеси карбонатов кальция и алюминия – ГКАК (гидрокарбоалюминат кальция), о чем помимо этого, свидетельствует эндотермический эффект при 776 °С. На это также указывает ступенчатое удаление структурированной воды в процентах: 21-200 °С – 9,6%, 200-360 °С – 2,3%, 360-580 °С – 5,8%, 580-780 °С – 7,1%.

Однако выделить в этой смеси конкретное соединение, и тем более разделить, не представляется возможным. Одно можно сказать точно, карбонатной соды в материале данной стадии очистки отходящих газов меньше всего. На это явно указывает и экзотермический эффект при спекании 1230-1243 °С – прибыль массы составила 2,4%, в отличие от предыдущих стадий: 0,1%-пылевая камера, 0,2%- группа циклонов.

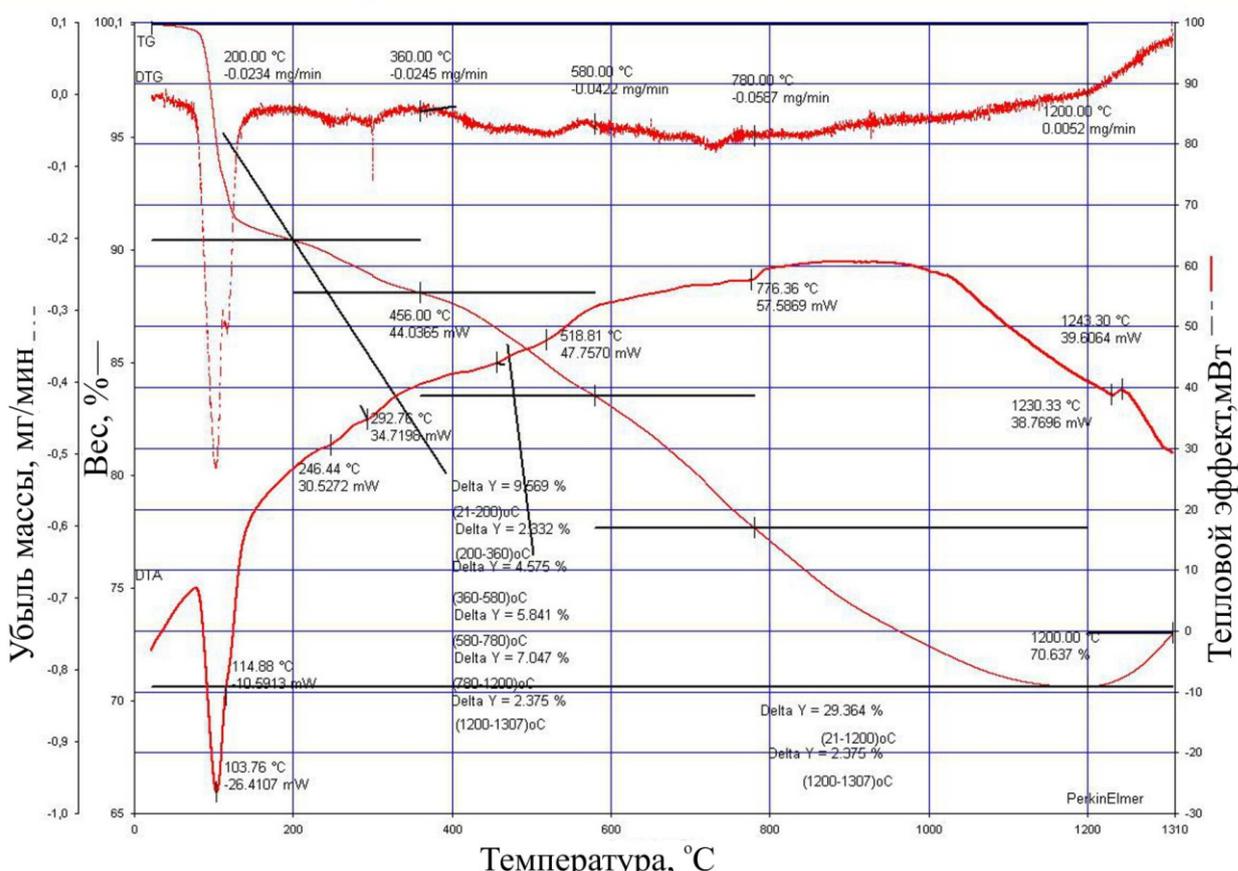


Рисунок 3 – Синхронный термический анализ пыли электрофильтров

Исследование возвратной пыли электрофильтров двух- и трехкомпонентных шихт печей спекания уральских заводов на количественный состав было проведено методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РФА). Для этого использовался

рентгенофлуоресцентный волнодисперсионный спектрометр последовательного действия XRF-1800 фирмы Shimadzu, Япония.

В таблице 1 представлен количественный анализ ПЭФ двухкомпонентной шихты, для сравнения также показан химический состав спека.

Таблица 1–Химический состав пыли электрофильтров и спека, полученных из двухкомпонентной и трехкомпонентной шихты

Элементы	ППП	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃
ПЭФ 2к, %	24,80	25,50	2,49	28,30	0,44	0,10	2,50	12,20
Спёк 2к, %	0,50	34,80	3,99	33,00	0,32	0,80	4,76	16,60
ПЭФ 3к, %	25,70	25,00	3,70	23,90	0,23	0,20	6,90	10,40
Спёк 3к, %	0,60	33,10	5,12	27,50	0,32	2,00	11,20	14,80

Как видно по данным таблицы 1, химические составы ПЭФ и спека значительно отличаются друг от друга. В первую очередь, это связано с незавершенностью процесса спекания пыли, которая достаточно легкая и очень быстро проходит горячие зоны печи. Различие в составе ПЭФ и спека также подтверждается результатами ИК-спектроскопии (Рисунок 4).

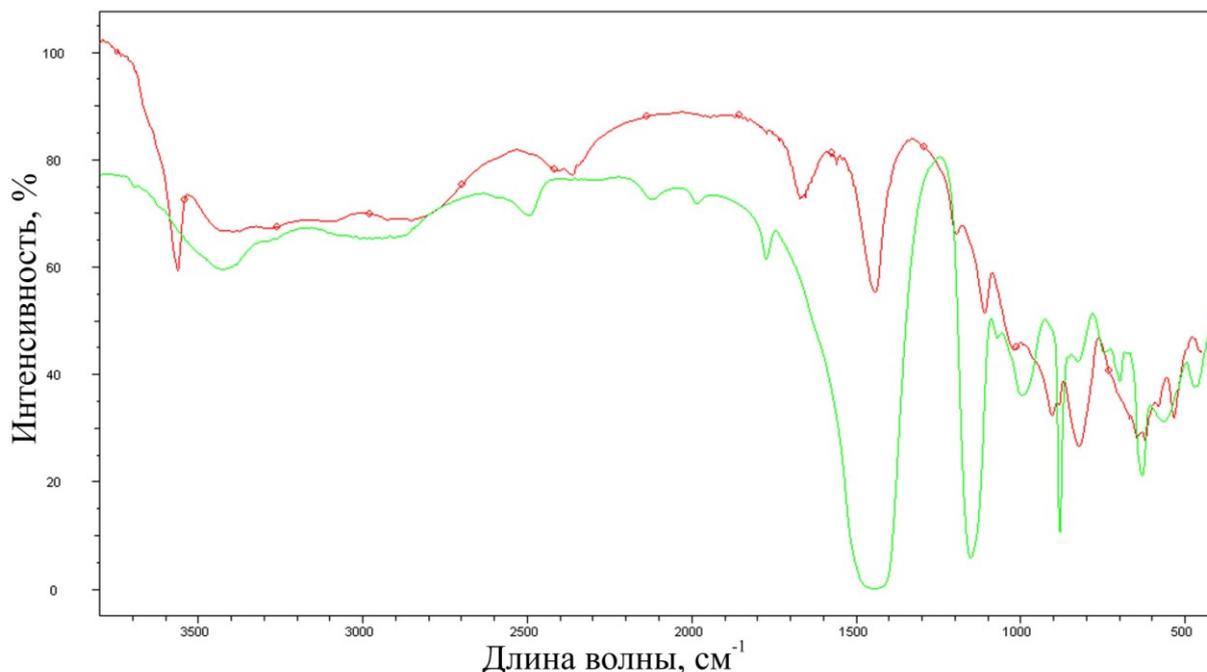


Рисунок 4 – ИК-спектрограммы спека (красный) и ПЭФ (зеленый) трехкомпонентной шихты

Как можно увидеть из спектрограмм сравнения в спеке соединения имеют другую природу химических связей.

Как было показано ранее, всю пыль вывести из технологии нельзя, так как это нарушит тепловой баланс печей и сильно затруднит движение шихты в зоне сушки, но пыль электрофильтров является балластом. Это связано с тем, что кратность пылевозврата электрофильтров самая большая из всех агрегатов системы пылеулавливания (батареиные циклоны, пылевая камера). Большое значение кратности возврата пыли означает значительные потери вторичного тепла. Процент от общей массы пылевозврата, приходящийся на ПЭФ, составляет до 15%.

Кроме того установлено, что пыль электрофильтров является дополнительным источником потерь щелочей. При проходе ПЭФ через систему газоочистки, как замечено выше, осуществляет несколько циклов возврата. При этом ПЭФ пересыхает и приобретает заряд электрофильтра, что позволяет ей проходить по газоходу дальше на скруббер мокрой очистки. Благодаря тому, что ПЭФ на~50% (по массе) состоит, из легко растворимых соединений (экспериментальные данные), то она начинает выщелачиваться в скруббере во взвешенном состоянии в водяных парах, и, двигаясь вместе с парами снизу вверх, удаляется из системы газоочистки в атмосферу.

Далее, для исследования возможности использования пыли электрофильтров при совместном выщелачивании с бокситами, проводились опыты по выщелачиванию с обратным щелочно-алюминатным раствором при температурах 90 °С при нормальных условиях и 240 °С в автоклаве под давлением. Данные РФА отображены в таблице 2.

Таблица 2–РФА шламов ПЭФ 2-х и 3-х компонентных шихт, полученных после выщелачивания в обратном щелочно-алюминатном растворе

Эл-ты	ППШ	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	S
2комп 90°С	14,00	36,26	3,91	1,94	0,27	0,82	4,39	34,74	3,06	0,34
3комп 90°С	13,80	38,19	5,52	1,94	0,33	0,82	7,68	28,91	2,34	0,40
2комп 240°С	8,30	12,44	9,05	6,25	0,23	0,76	16,48	41,00	4,23	1,04
3комп 240°С	10,30	14,58	9,73	6,34	0,38	0,79	19,57	34,50	2,92	0,89

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что при температуре 90°С, при прочих равных условиях, в количественном составе изменений проб ПЭФ двух- и трехкомпонентных шихт почти не произошло, но следует отметить, что кремневый модуль пыли 2-х компонентной шихты значительно увеличился. Имея такой кремневый модуль, ПЭФ 2-х компонентной шихты после выщелачивания в воде или щелочно-алюминатном растворе может быть использована как сырье классического процесса Байера.

Наибольшие изменения видны при автоклавном выщелачивании ПЭФ, поэтому красные шламы, полученные при выщелачивании пыли при 240 °С были подвергнуты синхронному термическому анализу (Рисунок 5 и Рисунок 6).

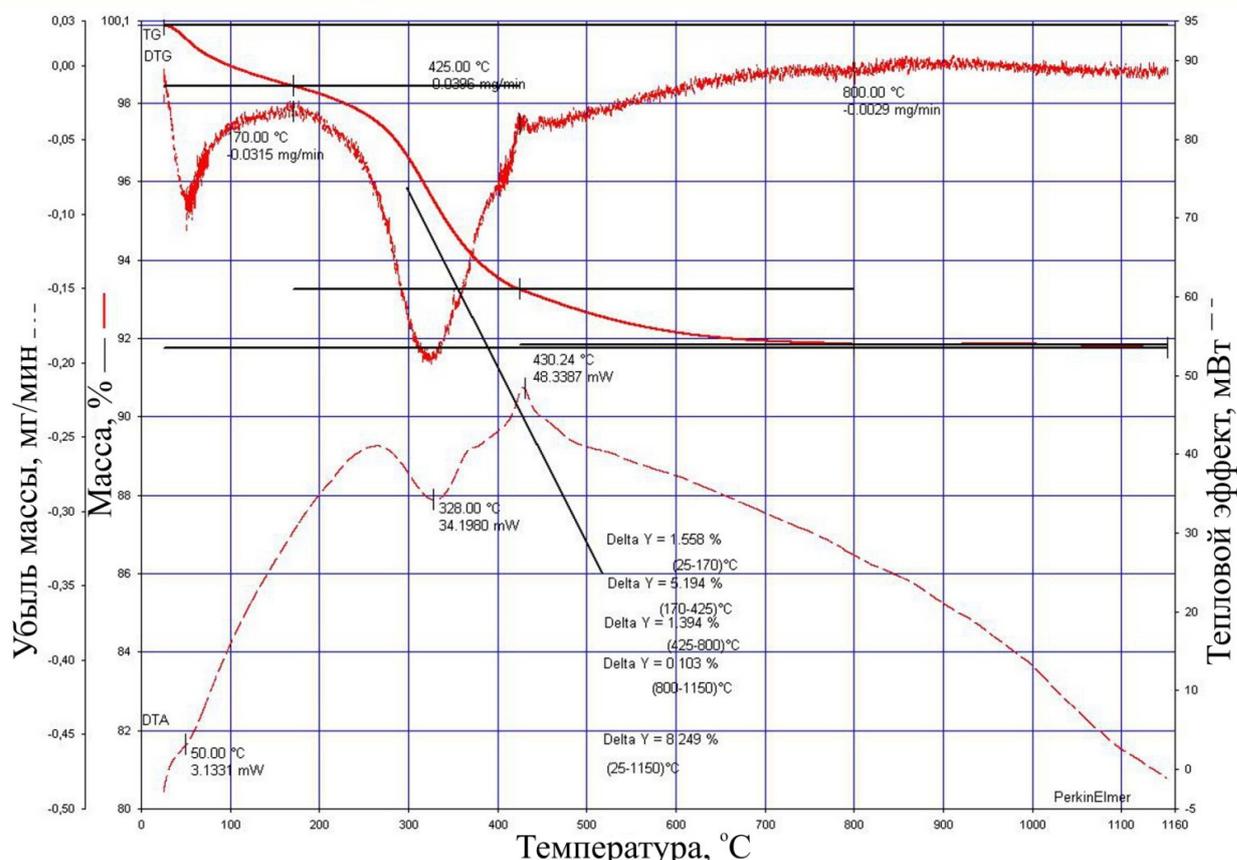
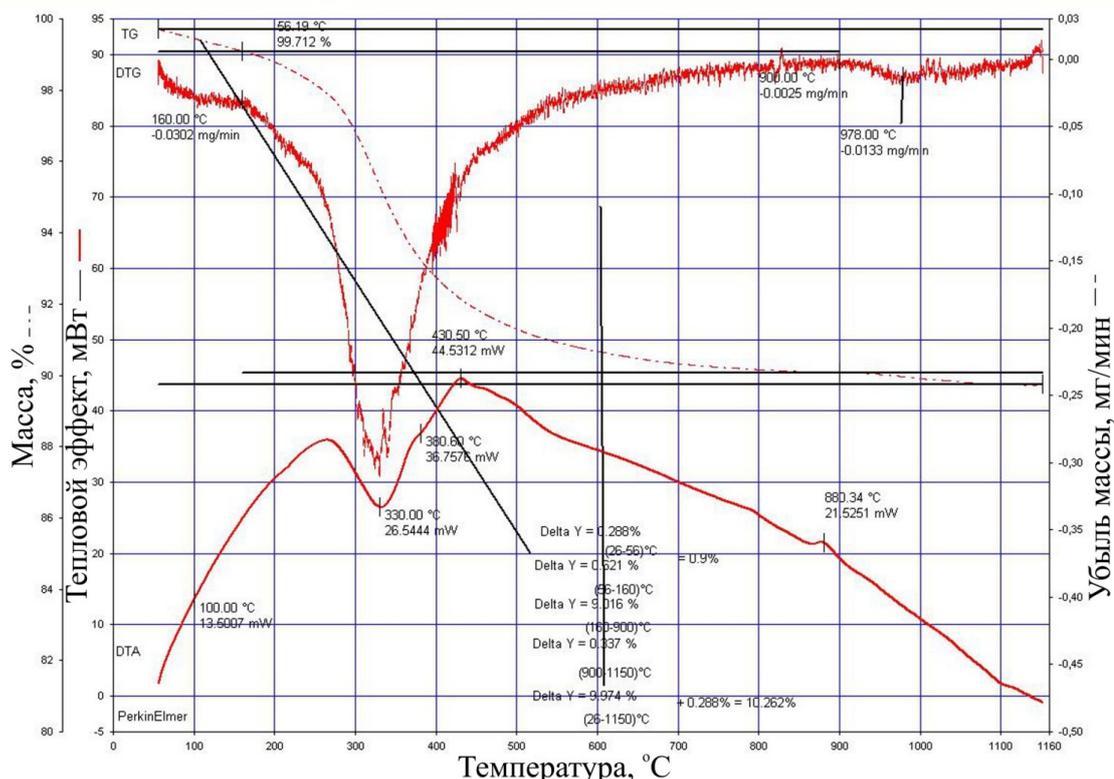


Рисунок 5 – Результаты синхронного термического анализа шлама двухкомпонентной пыли, полученного в обратном растворе при 240°С

На кривой ДТА рисунка 5 имеется два эндотермических эффекта: первый при 170°С связан с удалением физической влаги (1,6%), второй при 328 °С связан с обезвоживанием фазы гидроалюмосиликат натрия типа канкринит-сульфат. Длится этот эндотермический эффект до 800 °С и составляет порядка 6,6%.

На графике ДТА также стал проявляться характерный экзотермический пик при 430,50°С, что совпадает с убылью массы кальцита. Это указывает на появление в структуре красного шлама нового соединения, которое не наблюдается при выщелачивании боксита в данных условиях – алюможелезистого гидрограната.

Кальцит, взаимодействуя с каустической щелочью, переводит ее в карбонатную. Высвобождается активный кальций, который далее взаимодействует с шамозитом с образованием АЖГГ – алюможелезистых гидрогранатов. Примерный химический состав этих соединений отвечает формуле: $3\text{CaO} \cdot (0.7\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.3\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Остальное вещество в образце представляет собой гематит, который является термоинертным соединением.



Рисунокб–Результаты ДТА шлама трехкомпонентной пыли, полученного в обратном растворе при 240°С

На дериватограммерисунка б видны те же эффекты, что и на предыдущем образце. Физическая влага всего 0,9% (до 160°С). ГАСН – 9,0%, экзотермический пик при 430,50 °С почти отсутствует. Это обусловлено тем, что при подготовке трехкомпонентных шихт бокситы Тимана не дозируются, а в основе идет высоко-карбонизированный боксит СУБРа (технологические особенности БАЗа). Также имеется экзотермический пик при 880 °С, который относится к началу полиморфных превращений в ГАСНе.

В результате пыль электрофильтров можно использовать как дополнительный компонент в ветви гидрохимии, так как в ее составе больше всего каустической щелочи, и она при выщелачивании процесса Байера способствует образованию алюможелезистых гидрогранатов.

В третьей главе представлены экспериментальные исследования по использованию пыли электрофильтров при совместном выщелачивании бокситов и бокситовых спеков при различных температурах, концентрациях и времени выщелачивания. Кроме того, экспериментально изучено влияние пыли электрофильтров на седиментационные свойства красных шламов.

В мировой практике наиболее перспективный подход к оптимизации цикла Байера основан на применении процесса высокотемпературного выщелачивания бокситов. Повышение температуры до 260–280 °С вместо принятых на сегодня 230–235 °С обеспечивает:

- резкое снижение теплоэнергетических затрат благодаря возможности максимально сблизить концентрации обратного и алюминатного растворов

и получить после выщелачивания боксита раствор с пониженным каустическим модулем (1,55 и ниже);

- повышение извлечения глинозема из боксита;
- увеличение скорости выщелачивания.

На основании этого были предприняты попытки по изучению совместного выщелачивания бокситов, спеков, а также пылей электрофильтров в щелочно-алюминатных растворах процесса Байера при повышенных температурах. В таблице 3 приведен химический состав использованных компонентов.

Таблица 3 –Исходный химический состав использованных компонентов (боксит СТБР, спек и ПЭФ-УАЗ)

Компоненты	Содержание, мас. %							ППП	μ_{Si}
	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O _{3общ}	SiO ₂	CaO	SO ₃	Na ₂ O	TiO ₂		
Боксит СТБР	50,10	28,20	6,01	0,50	0,03	–	2,90	11,18	8,33
Спек	34,80	16,60	3,99	4,76	3,20	33,00	1,79	0,50	–
ПЭФ	25,50	12,20	2,49	2,49	3,99	28,30	1,29	24,78	–

В опытах использован заводской оборотный раствор (Na₂O_к = 315,1 г/дм³; Al₂O₃ = 142,1 г/дм³; каустический модуль раствора (α_k) = 3,65), который помещался в стальные лабораторные автоклавы, нагреваемые в воздушном термостате. Отношение Ж:Т пульпы изменялось в зависимости от количества твердого: от 3,0 до 2,5. Температурный диапазон варьировали от 220 до 260 °С, добавка CaO во всех опытах – 2% от массы боксита, с изменением времени выщелачивания от 30 до 90 мин. Параметры экспериментов представлены в таблице 4.

В таблице 5 представлены результаты количественного анализа шламов, полученных при условиях экспериментов из таблицы 4.

Таблица 4–Химический состав компонентов и параметры процесса

Номер пробы	Состав шихты (боксит СТБР + спек + ПЭФ)	T _{выщ} , °С	C _{Na₂O_к} , г/дм ³	t _{выщ} , мин
1	СТБР + CaO (свидетель)	220	315	90
2	СТБР + 5%спек + CaO			
3	СТБР + 10%спек + CaO			
4	СТБР + 20%спек + CaO			
5	СТБР + 2%CaO (свидетель)	240	280	90
6	СТБР + 5%спек + CaO			
7	СТБР + 10%спек + CaO			
8	СТБР + 20%спек + CaO			
9	СТБР + CaO (свидетель)	260	250	60
10	СТБР + 5%спек + CaO			
11	СТБР + 10%спек + CaO			
12	СТБР + 20%спек + CaO			
13	СТБР + 2%CaO (свидетель)	240	280	90
14	СТБР + 5% ПЭФ + CaO			
15	СТБР + 10% ПЭФ + CaO			
16	СТБР + 20% ПЭФ + CaO			

Таблица 5 – Химический состав красных шламов(%)и степень извлечения глинозема в раствор

Номер пробы	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	ηAl ₂ O ₃
1	12,22	54,55	13,96	4,90	87,39
2	11,40	51,19	12,38	4,00	87,53
3	11,83	51,51	13,14	3,90	87,20
4	10,85	51,18	10,32	4,80	88,29
5	12,10	49,62	13,93	4,20	86,27
6	10,94	52,47	13,02	3,70	88,33
7	11,42	53,03	11,18	3,80	88,00
8	12,39	48,74	13,03	4,20	85,96
9	12,08	49,80	13,47	4,80	86,35
10	11,65	52,49	11,85	3,90	87,56
11	12,78	49,42	15,78	4,60	87,63
12	11,79	47,85	15,89	4,80	86,39
13	11,72	48,86	13,69	4,80	86,49
14	12,08	48,69	12,60	4,20	86,09
15	12,83	48,29	13,69	4,70	85,15
16	12,24	49,00	10,96	4,20	86,14

Как видно по представленным в таблице 5 данным, повышение температуры выщелачивания положительно влияет на переход глинозема в раствор: так, при повышении температуры выщелачивания до 240–260 °С степень извлечения составила с двухкомпонентным спеком в среднем 88,00%.

При повышении температуры выщелачивания снижалась концентрация раствора по Na₂O_к. По результатам также видно, что одновременное снижение концентрации реагента и повышение температуры процесса приводит к увеличению степени извлечения глинозема. Уменьшение времени выщелачивания, при прочих равных условиях, не приводит к снижению степени извлечения Al₂O₃ в раствор.

Низкое содержание Na₂O в пробах красных шламов (6,5–4,5%) свидетельствует о снижении потерь щелочи вследствие протекания вторичных реакций.

В подтверждение данных количественного анализа, проведены качественные исследования проб методами ИК-спектроскопии и ДТА (дифференциального термического анализа) красных шламов (рисунок 7, 8). Анализируя данные спектров поглощения 3-6 (Рисунок 7), можно определить две характеристические полосы с максимумами 624,96см⁻¹ и 681,86см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям Fe-O (согласно справочным данным). Эти спектры приписываются валентным колебаниям связей железо-кислородных тетраэдров Fe³⁺O₄, входящих в структуру алюможелезистых гидрогранатов.

Расщепление в спектрах 5 и 6 полосы валентных колебаний связей ортосиликат-иона [SiO]⁴⁻ в районе 1000-900см⁻¹ косвенно указывает на присутствие в красных шламах АЖГГ, что согласуется с данными ДТА на рисунке 8.

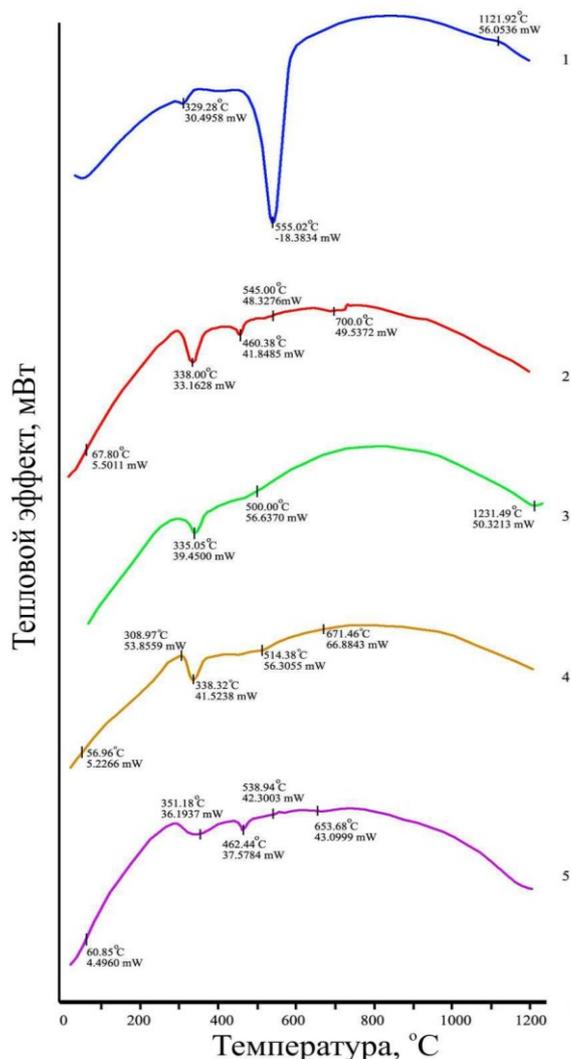
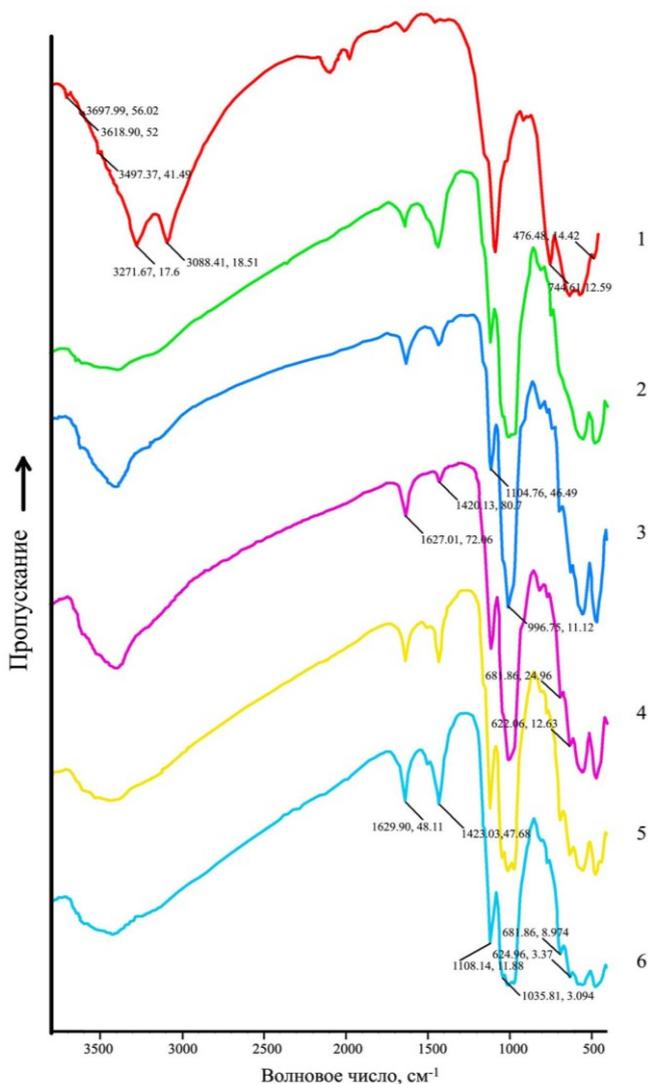


Рисунок 7 – ИК-спектрограммы красных шламов: **1** – боксит СТБР; **2** – СТБР + 2%CaO(свидетель); **3**– СТБР+ 6,7% трехкомпонентной ПЭФ; **4** – СТБР + 22% трехкомпонентного спека; **5** – СТБР + 10% двухкомпонентного спека + 2% CaO; **6** – СТБР + 10% двухкомпонентной ПЭФ + 2% CaO

Рисунок 8 – Дифференциально-термический анализ красных шламов:**1** – боксит СТБР; **2** – СТБР + 2%CaO (свидетель); **3**– СТБР + 22% трехкомпонентного спека; **4**– СТБР + 6,7% трехкомпонентной ПЭФ; **5** – СТБР+20% трехкомпонентного спека + 2% CaO

Анализируя термограммы образцов (Рисунок 8) и сопоставляя с данными ИК-спектрометрии, можно констатировать следующие эффекты, соответствующие минеральным соединениям:

Первая диаграмма соответствует термограмме боксита СТБР шамозит-гематит-бемитового типа. На это указывают эндотермический эффект с максимумом при 329,28°C – обезвоживание гидроксидов железа (гетит), находящихся в боксите согласно их генезису, эндотермический эффект при 555,02°C свидетельствует о процессе обезвоживания бемита.

Вторая диаграмма соответствует пробе свидетеля красного шлама, представленной в таблице 5 (№5). Эндотермический эффект при температуре 338,0°С соответствует обезвоживанию фазы ГАСН- типа канкринит.

Эндотермический пик 545,00°С указывает на полиморфные превращения в структуре ГАСН. Также можно наблюдать небольшой экзотермический эффект в районе 650,00°С, указывающий на сульфатную составляющую ГАСН, что согласуется с данными ИК-спектроскопии в виде спектра поглощения с четким максимумом 1108,14см⁻¹ (Рисунок 7, №2).

Диаграммы с 3 по 6 подтверждают выводы, сделанные при изучении ИК-спектров рисунка 7.

Далее, для изучения влияния пыли электрофильтров на седиментационные характеристики красного шлама после совместного выщелачивания были проведены лабораторные исследования с бокситом Тимана, известняком, возвратной пылью (ПЭФ) ветви спекания двух компонентных шихт. В качестве реагента использовался заводской оборотный раствор (Na₂O_к =315,1 г/л; Al₂O₃=142,1 г/л; α_к =3,65). Цель: сравнение скорости осаждения шламов после совместного выщелачивания и шламов после стандартного выщелачивания.

По данной задаче было проведена серия опытов: выщелачивание СТБР и ПЭФ, дозируемой в количестве 30% от веса боксита, при концентрации оборотного раствора по Na₂O_к : 315,280,250г/л. Проведено сгущение и промывка красного шлама по аналогии с промышленной схемой с дозировкой флокулянта СУТЕС НХ -300 из расчета 400 г/т шлама. Проба-свидетель: боксит СТБР+ 2%СаО, выщелоченная в стандартных условиях с заводским раствором.

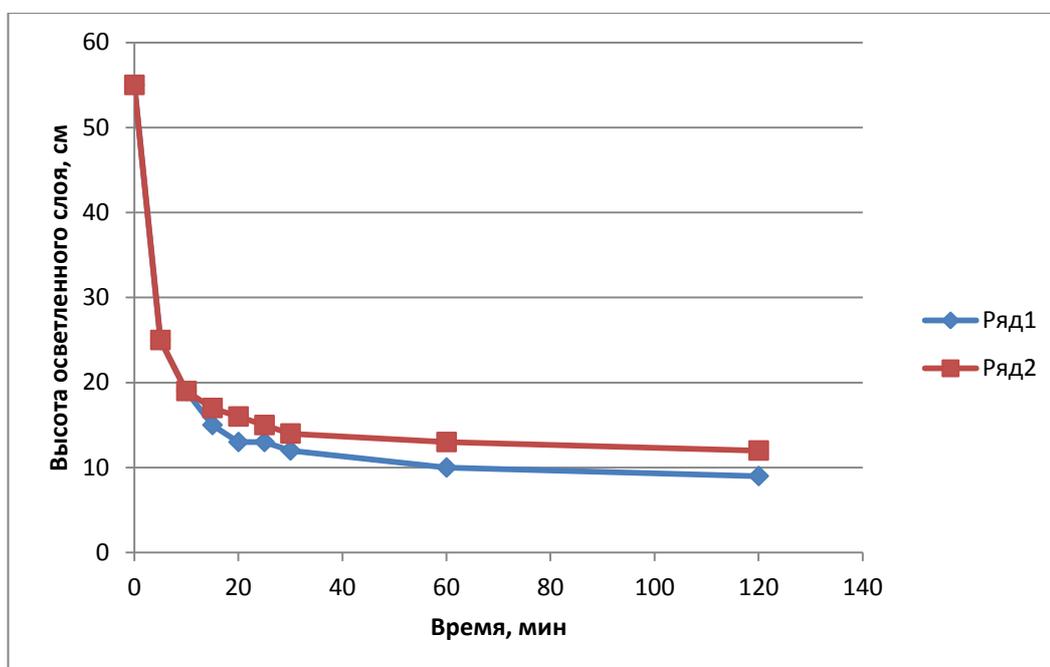


Рисунок 9 –Результаты экспериментов по сгущению красного шлама после выщелачивания боксита: Ряд 1- Шлам после стандартного выщелачивания, Ряд 2- Шлам после совместного выщелачивания боксита и ПЭФ

Синтетический флокулянт разбавлялся в 2 захода, сначала до концентрации в 1-0,5 %, потом до 0,05 % дистиллированной водой. Сравнение скоростей видно из графиков на рисунках 9 и 10. На стадии сгущения скорость осаждения шлама после совместного выщелачивания несколько хуже, чем пробы свидетеля. Это объясняется большим количеством исходного сырья на тот же объём раствора, но в последствии ситуация выравнивается. Четвёртая и 5-я стадии протекают аналогично третьей.

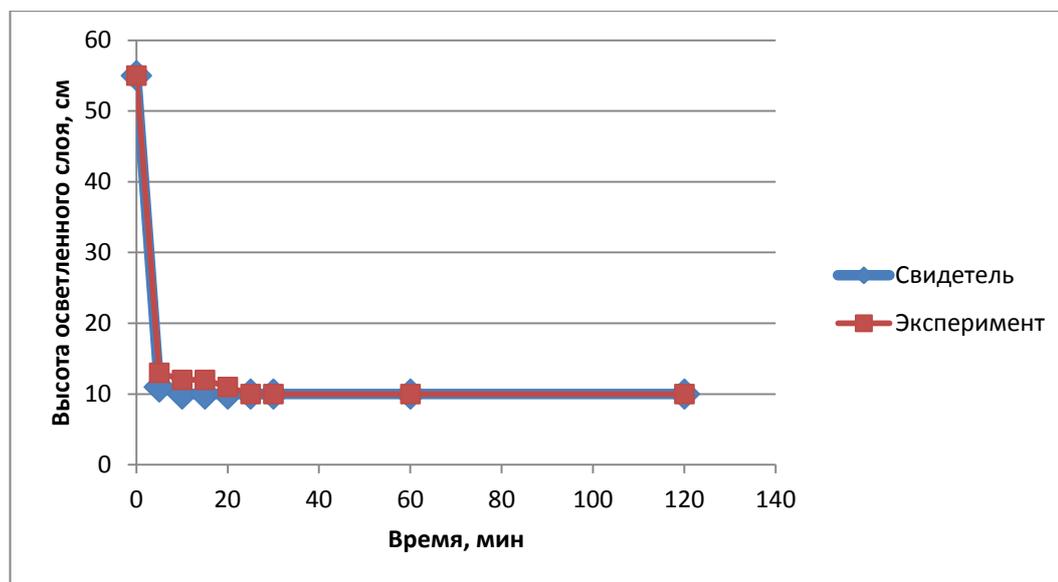


Рисунок 10 –Результаты экспериментов по сгущению красного шлама после третьей стадии промывки: Свидетель – Шлам после стандартного выщелачивания, Эксперимент – Шлам после совместного выщелачивания боксита и ПЭФ

В четвертой главе показана предлагаемая технологическая схема параллельного варианта Байер-спекание с утилизацией пыли электрофильтров печей спекания в ветви Байера, которая позволит объединить несколько участков в один:

- участок обескремнивания исключается, так как обескремниваться пульпа будет в автоклаве;
- сгущение и промывка будут объединены в одну линию, без разделения на Байеровский шлам и спекательный;
- выпарка будет работать на одном растворе, который благодаря обескремниванию в автоклаве, с образованием таких соединений, как ГАСН типа-канкрент сульфатно-карбонатной формы, станет значительно чище, как следствие уменьшится образование настелей в испарителях.

Кроме того в данной главе приводится усовершенствованная аппаратурно-технологическая схема узла возврата пыли электрофильтров, а также расчет экономических показателей предлагаемой технологии.

Предлагаемая аппаратурно-технологическая схема узла возврата пыли электрофильтров показана на рисунке 11.

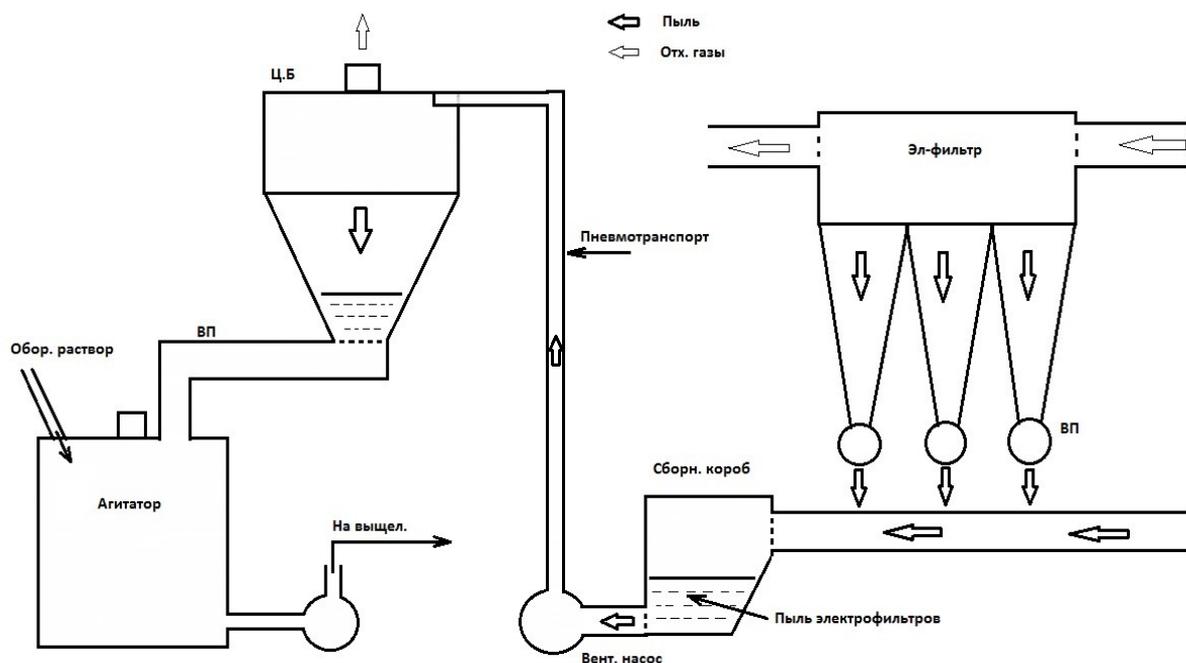


Рисунок 11 – Предлагаемая аппаратурно-технологическая схема узла возврата пыли электрофильтров

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В диссертационной работе, посвященной высокотемпературному выщелачиванию бокситов Тимана совместно с полупродуктами печей спекания, получены следующие основные научные и практические результаты:

1. Показано, что пыль спекательных печей является балластом и дополнительным источником потерь щелочи. При этом если вывести пыль электрофильтров из системы пылевозврата, то можно повысить КПД печи спекания.

2. Методами рентгенофазового и дифференциально-термического анализа выявлено, что содержание каустической щелочи в пылях спекательных печей увеличивается по мере уменьшения размеров частицы. Наибольшее количество каустической щелочи обнаружено в пылях электрофильтров.

3. Доказано, что при выщелачивании пыли электрофильтров при 240 °С в обратном алюминатном растворе в шламе появляются алюможелезистые гидрогранаты. Это подтверждает принципиальную возможность использования пыли электрофильтров для уменьшения потерь каустической щелочи и глинозема при выщелачивании бокситов.

4. Выявлено, что использование пыли электрофильтров в качестве дополнительного компонента при выщелачивании бокситов по способу Байера позволяет повысить степень извлечения глинозема в раствор на 1-2%, снизить количество добавляемой извести. Увеличение степени извлечения глинозема достигается вследствие образования в присутствии спека или пыли электрофильтров алюможелезистых гидрогранатов, наличие которых в красных шламах подтверждается физико-химическими методами анализа.

Образование алюможелезистых гидрогранатов также снижает на 0,2-0,9% содержание щелочи в красном шламе.

5. Доказано, что высокотемпературное выщелачивание можно применять в параллельном варианте Байер-спекание для совместного выщелачивания бокситов Среднего Тимана, бокситовых спеков и пыли электрофильтров. При этом удастся снизить концентрацию оборотного раствора на 50-70 г/л, а продолжительность выщелачивания на 30 минут без снижения степени извлечения глинозема.

6. Показано, что использование пыли электрофильтров в качестве добавки для выщелачивания боксита позволяет снизить затраты кальцинированной соды, вводимой в процесс для восполнения потерь каустической извести. Это достигается не только снижением содержания каустической щелочи в красном шламе, но также и возвратом каустической и карбонатной щелочи в процесс вместе с пылью электрофильтров.

7. Изучено влияние пыли электрофильтров на сгущение красных шламов после их совместного выщелачивания с бокситами. При этом показано, что добавка пыли электрофильтров при выщелачивании бокситов в цикле Байера практически не ухудшает седиментационных свойств красных шламов, а негативные последствия снимаются уже на 3 стадии промывки. Снижение скорости сгущения красных шламов в присутствии пыли электрофильтров, по-видимому, связано с возросшим количеством сырья, поступившим на выщелачивание.

8. По результатам исследования предложена технологическая схема параллельного варианта процесса Байер-спекание с утилизацией пыли электрофильтров в ветви Байера, которая позволит объединить несколько участков в один: участок обескремнивания исключается, так как обескремниваться пульпа будет в автоклаве; сгущение и промывка будут объединены в одну линию, без разделения на Байеровский шлам и спекательный; выпарка будет работать на одном растворе, который благодаря обескремниванию в автоклаве, с образованием таких соединений, как ГАСН типа-канкрениит сульфатно-карбонатной формы, станет значительно чище.

Перспективы дальнейшей разработки темы

Учитывая положительные результаты, приведенные в диссертационной работе, рекомендовано применение разработанного усовершенствования для внедрения на Уральских глиноземных заводах. Далее планируется продолжить исследования в области усовершенствования процесса Байер-спекание параллельный вариант, а именно гидрохимической части процесса. Как отмечено выше мы добились результата при увеличении температуры и снижении концентрации растворов. Поэтому следующим этапом будет являться поиск способов дальнейшей интенсификации процесса выщелачивания, например применение ультразвукового излучения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:

1. Чайкин Л.И. Влияние добавки пыли электрофильтров печей спекания на совместное выщелачивание бокситов и спеков / И.В. Логинова, А.А. Шопперт, Л.И. Чайкин // *Металлург.* - 2015. - №8. - С.64–68. (0,2 п.л./0,07 п.л.)
2. Чайкин Л.И. Влияние пыли электрофильтров на процесс сгущения красных шламов в цикле Байера / Л.И. Чайкин, А.А. Шопперт // *Научно-технический вестник Поволжья.* - 2015. - №4. - С. 145–147.(0,17 п.л./0,06 п.л.)

Патент

3. Пат. 2360865 Российская Федерация. Способ переработки бокситов на глинозем / И.В. Логинова, Ю.Н. Логинов, Л.И. Чайкин, А.А. Молочков. опубл. 10.07.2009. Бюл. № 19.

Прочие публикации

4. Чайкин Л.И. Проблемы ветви спекания ОАО РУСАЛ-УАЗ. Интенсификация работы электрофильтров системы пылеулавливания, посредством утилизации возвратной пыли в гидрохимической ветви Байера / Л.И. Чайкин, И.В. Логинова // *Материалы 14 отчетной научно-практической конференции молодых ученых.* Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2008. - С.19 (0,05 п.л./0,025 п.л.).
5. Чайкин Л.И. Изучение возможности утилизации возвратной пыли электрофильтров отделения спекания / Л.И. Чайкин, И.В. Логинова // *Металлургия легких и тугоплавких металлов: сборник материалов Международной научно-технической конференции.* Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2008. - С.71–73 (0,2 п.л./0,1п.л.).
6. Чайкин Л.И. Утилизация возвратной пыли электрофильтров спекательного передела глиноземного производства / Л.И. Чайкин, И.В. Логинова // *Металлургия цветных металлов. Проблемы и перспективы: сборник тезисов докладов Международной научно-практической конференции.* Москва: МИСиС, 2009. - С.146–147 (0,1п.л./0,05п.л.).
7. Чайкин Л.И. Изучение коагулирующих - флокулирующих свойств возвратной пыли электрофильтров отделения спекания / Л.И. Чайкин, И.В. Логинова // *Сборник тезисов докладов XVI Уральской международной конференции молодых ученых по приоритетным направлениям развития науки и техники.* Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2009. - Ч.2.- С.125–127 (0,05п.л./0,025п.л.).
8. Чайкин Л.И. Усовершенствование процесса утилизации возвратной пыли электрофильтров спекательного передела глиноземного производства / Л.И. Чайкин, И.В. Логинова, В.Н. Письмак // *Научные труды 18 Уральской международной конференции молодых ученых по приоритетным*

направлениям развития науки и техники. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2010. - С.83–86 (0,2 п.л./0,06 п.л.).

9. Чайкин Л.И. Изучение коагулирующих-флокулирующих свойств возвратной пыли электрофильтров отделения спекания / Л.И. Чайкин, И.В. Логинова, В.Н. Письмак, К.Г. Котова // Проблемы экологии и рационального природопользования стран АТЭС и пути их решения: сборник научных трудов Международной конференции с элементами научной школы для молодежи. Москва: МИСиС, 2010. - С.47–48 (0,1 п.л./0,025 п.л.).

10. Чайкин Л.И. Усовершенствование технологических процессов производства глинозема по способу Байер-спекание (параллельный вариант) / Л.И. Чайкин, И.В. Логинова // Инновации в материаловедении и металлургии: сборник трудов 2-й Международной интерактивной научно-практической конференции. Екатеринбург: УрФУ, 2012. - С.216–219 (0,15 п.л./0,07 п.л.).

11. Чайкин Л.И. Высокотемпературная переработка алюминатных спеков совместно с бокситами среднего Тимана в цикле Байера / Л.И. Чайкин, И.В. Логинова, А.А. Шопперт // Металлургия легких и тугоплавких металлов: материалы III Международной научно-технической конференции. Екатеринбург: Изд-во Урал.ун-та, 2014. - С.56–63.(0,4 п.л./0,14 п.л.).