Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Уральский федеральный
университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи

Чайкин Леонид Иванович

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

05.16.02 – Металлургия черных, цветных и редких металлов

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук, доцент,
Логинова Ирина Викторовна

Екатеринбург – 2015

Оглавление

Введение 3
Глава 1. Литературный обзор 8
1.1 Сырьевая база глиноземной промышленности в России и за рубежом 8
1.2 Способы переработки низкокачественных высококремнистых бокситов.. 12
1.3 Пути усовершенствования комбинированного способа Байер-спекание ... 25
1.4 Постановка задачи исследования 34
Глава 2. Исследование возможности использования пылей электрофильтров спекательных печей для усовершенствования процесса Байер-спекание 37
2.1 Изучение физико-химических свойств пылей электрофильтров, образуемых от спекания 2-х и 3-х компонентных бокситовых шихт 40
2.2 Выводы по главе 63
Глава 3. Влияние добавки пыли электрофильтров печей спекания на совместное выщелачивание бокситов и спеков 65
3.1 Изучение совместного выщелачивания бокситов, спеков и пылей электрофильтров в цикле Байера 65
3.2 Влияние пыли электрофильтров на процесс сгущения красных шламов... 78
3.3 Выводы по главе 87
Глава 4. Предлагаемая технологическая схема и ее финансово-экономическая оценка 90
Заключение 97
Список литературы 101

Введение

Актуальность темы исследования

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

По способу Байера, запатентованному Карлом Джозефом Байером в 1892 году, бокситовая руда после дробления и измельчения подвергается выщелачиванию в щелочно-алюминатом растворе. Затем, после отделения не растворившегося остатка (красного шлама), насыщенный по глинозему щелочно-алюминатный раствор подвергается декомпозиции, которая была также запатентована Карлом Байером в 1889 году.

Во время декомпозиции из раствора путем гидролиза в присутствии затравки выделяется около 50% растворенного глинозема в виде гидроксида алюминия. После отделения от маточного раствора, гидроксид алюминия промывается и отправляется на кальцинацию при температуре свыше 1000 ^{o}C для получения глинозема.

Маточный раствор, полученный после декомпозиции и отделения гидроксида алюминия, отправляется в голову процесса для выщелачивания новых порций боксита. Таким образом, осуществляется цикл Байера, и в идеальном состоянии каустическая щелочь не расходуется, а находится в постоянном обороте, что и позволяет процессу Байера оставаться самым дешевым на данный момент способом производства глинозема.

В действительности же, в боксите помимо гидроксидов алюминия и железа содержится кремнезем в связанном или свободном виде. Наличие кремнезема в боксите приводит к тому, что во время выщелачивания он растворяется в щелочно-алюминатном растворе вместе с глиноземом. В дальнейшем это приводит к образованию нерастворимого в щелочи гидроалюмосиликата натрия (далее ГАСН).

ГАСН приводит к неизбежным потерям вместе с красным шламом глинозема и ценной каустической щелочи. При отношении Al_2O_3 к SiO_2 в боксите <7 процесс Байера становится нерентабельным. Поэтому для получения глинозема в цикле Байера используются только высококачественные бокситы с низким содержанием кремнезема.

Степень разработанности темы

Запасы низкококремнистых бокситов ограничены, и, учитывая их постоянно возрастающее потребление, они могут быть полностью исчерпаны в ближайшие сто лет. Именно поэтому во всем мире ведутся разработки технологий по переработке высококремнистых бокситов и другого низкокачественного сырья.

Отсутствие запасов высококачественных гиббситовых 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 создании 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 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, которая, как показали наши исследования и других ученых, по-прежнему имеет большой потенциал в будущем.

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.

Задачи исследования:

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:

1. Изучены физико-химические свойства пылей электрофильтров отделения спекания Уральских глиноземных заводов, в их составе обнаружено минеральное соединение типа гидрокарбоалюмината кальция, которое обладает коагулирующими свойствами.

2. Впервые показано, что при выщелачивании пылей электрофильтров в щелочно-алюминатных растворах при высоких температурах образуются алюможелезистые гидрогранаты.

3. Подтверждена возможность совместного выщелачивания спеков бокситовых шихт с бокситами Среднего Тимана, как нового и малоизученного сырья.

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

Теоретическая и практическая значимость работы

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 щелочи.

Уставлено, что повышение температуры совместного выщелачивания на 20-40 ^{o}C позволяет снизить концентрацию оборотных растворов по Na_2O на 50 г/л, а время выдержки – в 1,5 раза.

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

Методология и методы диссертационного исследования

Методологиеской основой исследования послужили труды ведущих отечественных и зарубежных ученых в области глиноземного производства при переработке высококремнистого глиноземсодержащего сырья, отраслевые методики, государственные стандарты РФ, физико-химические методы исследования.

Для достижения поставленной цели и задач в работе были использованы следующие методы: 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.

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 ^{o}C 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.

Степень достоверности и апробация результатов

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

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Сырьевая база глиноземной промышленности в России и за рубежом

В работе Питера Смита [1] говорится о том, что бокситы принято подразделять на два типа: латеритные и карстовые. Оба этих типа получились в ходе выветривания материнской породы. Латеритные бокситы образовались из алюмосиликатной породы, а карстовые – из перемешанных слоев карбонатной и алюмосиликатной породы.

Около 90% перерабатываемых в настоящее время бокситов [2] представляют собой экваториальные латеритные бокситы. При выветривании этих бокситов обычно образуется определенный профиль: глинозем содержащая порода залегает над алюмосиликатной основой. Получается такой профиль в результате выщелачивания кремнезема из алюмосиликатов.

В зависимости от возраста месторождения и природных условий, при которых формировалось минералы, выделяют 6 типов латеритных бокситов [3]. Основным кремнезем содержащим минералом является каолинит, который зачастую связан с гетитом. Глинозем в основном представлен в виде гиббсита, а иногда в виде бемита.

Образование карстовых бокситов отличается присутствием в материнской породе карбонатов и другими условиями выветривания. При этом основным кремнезем содержащим минералом является каолинит, но встречаются и более тяжелые для вскрытия минералы, как, например, шамозит. Глинозем в этих бокситах содержится в основном в виде диаспора или бемита (таблица 1.1). Чаще всего карстовые бокситы встречаются в Восточной Европе и Северной Азии. Именно такие бокситы добываются в России [4].

По причине того, что глинозем содержащие минералы в латеритных и

Таблица 1.1 – Примерный минералогический состав латеритных и карстовых бокситов

Соединение	Латеритные	Карстовые
Al2O3	Гиббсит, бемит	Бемит, диаспор
SiO2	Каолинит, кварц	Каолинит, кварц, шамозит, иллит
Fe2O3	Гетит, гематит	Гематит, гётит, маггемит, магнетит
TiO2	Анатаз, рутил	Анатаз, рутил, ильменит
CaO	Кальцит, апатит	Кальцит, апатит

карстовых бокситах различаются, то и перерабатываются они в разных условиях [5]. Так для растворения гиббситовых бокситов в щелочи достаточна температура в 100 ^{o}C, в то время как диаспор-бемитовые бокситы выщелачиваются только при 240 ^{o}C. Поэтому карстовые бокситы относятся к трудно вскрываемым, и методы их переработки связаны с высокими температурами и давлениями.

Каждый год вплоть до 2014 года во всем мире наблюдалось постоянное наращивание объемов добываемых бокситов. В отчете «Minerals Yearbook-2013: Bauxite and Alumina» геологической службы США [6] приводятся данные по объему добываемых бокситов в мире и их запасы (таблица 1.2). При этом в качестве запасов подразумеваются только те разведанные месторождения, переработка которых может быть экономически целесообразна.

Таблица 1.2 – Добыча и запасы бокситов по странам

Страна	2009	2010	2011	2012	2013	2014	Запасы
Австралия	65231	68414	69976	76282	81109	81000	6500000
Босния и Герцоговина	556	844	708	800	800	800	
Бразилия	26074	32028	33625	34956	32481	32500	2600000
Китай	40000	44000	45000	47000	46000	47000	830000
Фиджи	-	-	50	300	460	500	
Гана	490	595	408	753	827	800	
Греция	1935	1902	1900	2100	2100	2100	600000
Гвинея	13600	15300	15300	16041	18763	19300	7400000
Гаяна	1485	1083	1818	2214	1713	1800	850000
Венгрия	267	307	278	250	290	300	
Индия	16000	18000	19000	19000	15400	19000	540000
Индонезия	14700	27400	40600	31400	55700	500	1000000
Иран	522	681	818	820	820	800	
Ямайка	7817	8540	10189	9339	9435	9800	2000000
Казахстан	5130	5310	5495	5170	5400	5500	160000
Малазия	263	124	188	122	150	150	
Монтенегро	46	61	50	-	-	-	
Мозамбик	4	9	10	8	13	-	
Пакистан	11	10	10	12	12	-	
Россия	5775	5690	5943	5166	5322	5300	200000
Сьерра Леоне	757	1089	1300	776	616	700	
Суринам	3388	3104	3236	3400	2700	2700	580000
Танзания	123	39	30	58	50	-	
Турция	1473	1311	1025	541	550	550	
США	-	-	-	-	-	-	20000
Венесуела	3611	3126	2455	2286	2160	2200	320000
Вьетнам	80	80	100	100	250	1000	2100000
Итого	**20933**	**239047**	**259512**	**258894**	**283121**	**234300**	**25700000**

Как видно по данным таблицы 1.2, запасы качественных бокситов в мире ограничены, и при сохранении объемов добычи на уровне 2014 года их в среднем хватит на 100 лет, а, например, в Китае всего на 18 лет. В то же время объемы

добычи постоянно растут, поэтому запасы качественных бокситов могут закончиться еще раньше, даже если будут открыты новые месторождения.

Резкое снижение добычи боксита в Индонезии в 2014 году связано с запретом государства на экспорт сырья за рубеж [7], закон о котором был обнародован в 2009 году. Поэтому объемы добычи боксита вплоть до 2013 года в Индонезии постоянно нарастали, так как Китай запасал руду. В ответ на выпущенный закон некоторые компании начали планировать строительство в Индонезии глиноземных заводов, особенно компании из Китая, лишившиеся одного из основных поставщиков сырья.

Отчет геологической службы США [8, 6] оценивает общие мировые запасы бокситов в 55-75 миллиардов тонн (таблица 1.3). Эти запасы включают не разведанные месторождения и бокситы, переработка которых по современным технологиям считается нерентабельной. Изменение процентных соотношений в таблице 1.3 в разные года связано с открытием во Вьетнаме крупного месторождения (порядка 2 млрд. тонн).

Таблица 1.3 – Запасы бокситов в мире по регионам

	% от мировых запасов	
Регион	**2008**	**2015**
Африка	33	32
Океания	24	23
Южная Америка и Карибские острова	22	21
Азия	15	18
Другие	6	6

Практически все запасы бокситов, которые не вошли в список экономически кондиционных, являются высококремнистыми. Следовательно, около 60% месторождений бокситов не могут быть использованы в настоящее время, так как требуется разработка технологий их экономически выгодной переработки.

Следует отметить, что по состоянию на 2012 год в мире было произведено около 100 млн. т глинозема [9], из них 1,3% было получено не из бокситов, а из нефелинов. Так как недостаток высококачественных бокситов в России привел к тому, что уже более 50 лет в нашей стране для получения глинозема используется щелочное алюмосиликатное сырье [10].

Запасы алунитов и нефелинов также имеются на всех континентах мира [11], и все разведанные залежи нефелинов и алунитовых руд, по большей части, могут быть добыты способами открытых горных разработок.

Еще одним из возможных видов сырья для получения глинозема в промышленных масштабах являются золошлаковые отходы, образующиеся при сжигании угля. В настоящий момент на строительство завода, который будет производить глинозем из золы уноса по технологии предварительного обескремнивания с последующим спеканием с содой и известняком в индустриальном парке «Tuoketuo» в Китае, инвестировано 3,4 млрд. юаней, а на следующей фазе планируется инвестировать еще 13,3 млрд. юаней [12]. Производительность завода по глинозему будет составлять более 1 млн. т в год.

1.2 Способы переработки низкокачественных высококремнистых бокситов

При выщелачивании бокситов по способу Байера одновременно с глиноземом в раствор переходит активный кремнезем. Ниже показаны уравнения протекающих при этом реакций:

$$Al(OH)_3 + NaOH = Na[Al(OH)_4] \quad (1.1)$$

$$SiO_2 + 2NaOH = Na_2SiO_3 + H_2O \quad (1.2)$$

В условиях Байеровского выщелачивания продуты реакций 1.1 и 1.2 взаимодействуют с образованием нерастворимого соединения гидроалюмосиликата натрия по реакции 1.3:

$$2Na[Al(OH)_4] + 2Na_2SiO_3 = Na_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}2SiO_2{\cdot}2H_2O + 4NaOH \qquad (1.3)$$

Образующийся по реакции ГАСН вместе с другими нерастворившимися соединениями выбрасывается после промывки в отвал в виде красного шлама. Таким образом, происходят потери каустической щелочи и глинозема.

По формуле ГАСНа видно, что на один моль кремния приходится как минимум 1 моль Na. Поэтому, чем больше легко растворимого кремнезема в боксите, тем выше потери щелочи и глинозема. Ситуация усугубляется при переработке трудно вскрываемых диаспор-бемитовых бокситов, так как при высоких температурах и давлении начинает растворяться кварц и другие соединения, содержащие кремний и не взаимодействующие со щелочью при атмосферном давлении или низкотемпературном автоклавном выщелачивании.

Потери каустической щелочи возрастают линейно с увеличением содержания кремнезема в сырье. При содержании кремнезема более 8% или при кремневом модуле меньше 7 процесс Байера становится нерентабельным [4]. К тому же высокое содержание щелочи в красном шламе пагубно влияет на окружающую среду.

В работе [1] выделяется три направления по борьбе с потерями щелочи при переработке высококремнистых бокситов:

1. Способы, заключающиеся в уменьшении содержания кремнезема в сырье.

К данной группе способов уменьшения потерь щелочи с ГАСНом относятся все возможные варианты обогащения бокситов: влажное просеивание [13-16], гравитационное обогащение [17-19], флотация [20-27], предварительное щелочное выщелачивание [28], био-выщелачивание [29-32], магнитная сепарация [33-37], механохимическая активация [38-41], обжиг с последующим выщелачиванием [42-47].

Наиболее перспективными среди первой группы методов переработки высококремнистых бокситов, на наш взгляд, являются: предварительное щелочное обескремнивание и флотация, так как они являются относительно дешевыми способами и при этом позволяют повысить кремневый модуль сырья с 5-6 до 11-14 единиц.

Основным недостатком способов из первой группы является их сильная зависимость от минералогии каждого конкретного месторождения, от связей между минералами и их доступности к обработке. Например, промывка и просеивание бокситов подходит только для гиббситовых бокситов Австралии, а флотация для диаспоровых руд из Китая. Поэтому не существует какой-либо технологии обогащения бокситов, которая бы подходила к любому виду боксита.

2. Способы, заключающиеся в модифицировании процесса Байера с целью исключения образования ГАСНа либо с целью образования продуктов с низким содержанием связанной щелочи.

Процесс спекания

Во всех разновидностях процесса спекания сырье подвергается нагреву вместе с химикатами (обычно это сода) с целью проведения твердофазных реакций. Затем выполняется щелочное выщелачивание с разделением глинозема от нерастворимых примесей. В случае получения глинозема в промышленных масштабах – это процесс спекания с известняком и содой и процесс спекания с известью.

В способах спекания с известью в качестве добавки выступают соли кальция, чаще всего кальцит. Шихта нагревается до температуры разложения кальцита, и при этом протекают твердофазные реакции между известью и глинозем содержащими минералами, а также между известью и алюмосиликатами. Обычно процесс спекания проводят при температуре 1150 ^{o}C и выше [5]. Шихта подбирается таким образом, чтобы при спекании получались необходимые соединения кальция, которые после охлаждения могут быть выщелочены в

щелочном растворе, чаще всего в содо-щелочном растворе. Далее из раствора выделяют гидроксид алюминия декомпозицией или карбонизацией.

В процессе спекания с содой и известняком помимо кальцита в шихту добавляются соли натрия (чаще всего кальцинированная сода). В 1902 году Пакад детально исследовал химические соединения [4], получаемые при спекании, и пришел к выводу, что кальцит нужно добавлять в шихту из расчета на образование двухкальциевого силиката – $(CaO)_2 \cdot SiO_2$. Тогда впервые появились понятия «известковый модуль шихты» - молярное отношение CaO к SiO_2, и щелочной модуль шихты – молярное отношение Na_2O к Al_2O_3 и Fe_2O_3.

При спекании шихты протекают следующие химические реакции:

$$Al_2O_3 + Na_2CO_3 \xrightarrow{700\text{–}1150^0 C} Na_2O \cdot Al_2O_3 + CO_2 \uparrow \quad (1.4)$$

$$Fe_2O_3 + Na_2CO_3 \xrightarrow{700\text{–}1000^0 C} Na_2O \cdot Fe_2O_3 + CO_2 \uparrow \quad (1.5)$$

$$SiO_2 + Na_2CO_3 \xrightarrow{550\text{–}850^0 C} Na_2O \cdot SiO_2 + CO_2 \uparrow \quad (1.6)$$

$$SiO_2 + 2CaCO_3 \xrightarrow{900\text{–}1150^0 C} (CaO)_2 \cdot SiO_2 + 2CO_2 \uparrow \quad (1.7)$$

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 4CaCO_3 \xrightarrow{900\text{–}1150^0 C} 2(CaO)_2 \cdot SiO_2 + Al_2O_3 + 4CO_2 \uparrow \quad (1.8)$$

Данный список не показывает всех реакций протекающих при спекании, кроме того для ясности многие соединения представлены в виде оксидов. Алюминат и феррит натрия растворимы в воде, но в отличие от алюмината феррит натрия в воде сразу превращается в гидроксид железа с образованием каустической щелочи, которая в свою очередь помогает стабилизировать алюминат натрия в растворе.

В литературе имеется огромное количество информации по способу спекания, так как он начал применяться в промышленных масштабах в СССР с 1931 года (Волховский глиноземный завод), с 1938 года введен в эксплуатацию Тихвинский глиноземный завод, в основу которого положена разработанная В.Я. Мазелем мокрая схема спекания [4]. В Китае первый завод, использующий

спекание для производства глинозема, был построен в первой половине 1950-х годов [48]. С тех пор к 2001 году было построено еще 4 завода использующих спекание или комбинированный метод.

Подробный обзор по способу спекания приводится О'Конором [49], полезные данные по спеканию низкокачественных бокситов приводятся в серии ICSOBA [36,50,51], позднее исследования по оптимизации процесса применительно к диаспоровым бокситам описаны китайскими учеными [48,52,53]. В России исследования по спеканию больше относятся к комбинированным способам или спеканию небокситового сырья, о которых будет вестись речь позднее.

Основным недостатком способа спекания являются высокие энергетические затраты, так как при производстве глинозема классическим способом Байера из латеритных бокситов на тонну продукта затрачивается около 11-13 ГДж, а при производстве глинозема способом спекания – около 38 ГДж/т Al_2O_3 [54]. Поэтому сомнительно, что новые предприятия, перерабатывающие бокситы, будут использовать такой устаревший процесс, если только на это не вынуждает низкокачественное собственное сырье. Кроме того при выщелачивании спека в раствор переходит большое количество кремнезема, что требует дополнительных затрат на глубокую очистку раствора [36, 55-61].

Комбинированный способ Байер-спекание.

Комбинированный процесс объединяет в себе классический способ Байера и способ спекания. Существует два варианта этой технологии: параллельный и последовательный.

В параллельном варианте Байер-спекания ветки существуют практически независимо друг от друга и используются для переработки бокситов различного качества. Кроме того параллельный вариант можно разделить еще на два: спекание с использованием двух- или трехкомпонентной шихты.

В последовательном варианте Байер-спекания, который нашел большее распространение во всем мире, высококремнистый боксит сначала подвергается

классическому способу Байера с целью извлечения глинозема. При этом допускаются высокие потери глинозема и щелочи с красным шламом.

Красный шлам затем подвергается процессу спекания с целью извлечения глинозема и щелочи из ГАСНа. Кремнезем при этом связывается с кальцием в двухкальциевый силикат [4]. Раствор, полученный на второй стадии, часто используется на первой для переработки свежих порций боксита.

Преимуществом комбинированного процесса (по сравнению со способом спекания) являются меньшие энергетические затраты, так как на спекание поступает меньшая масса боксита либо красного шлама по сравнению со спеканием всего боксита. Мальц [62] также отмечает, что образование спека с красным шламом происходит лучше, чем с бокситом. Кроме того, использование комбинированного процесса позволяет получить щелочно-алюминатный раствор с меньшим каустическим модулем.

В России имеется большое количество информации по спеканию [63-72], так как процесс используется в промышленных масштабах более 70 лет. Хороший обзор Восточно-Европейской версии спекания дан в статье Прокопова [73] и в работе Райзнера [74]. Основной задачей в оптимизации процесса является снижение энергетических затрат.

В статье Лиу [75] показаны относительные затраты энергии процесса спекания, комбинированного способа и процесса Байера (таблица 1.4), а также описаны шаги, которые предпринимались на заводе Женгжоу в Китае с 1995 по 2000 года для снижения относительных энергетических затрат комбинированного процесса на ~7 ГДж/т Al_2O_3.

Таблица 1.4 – Сравнение энергетических затрат на различных глиноземных заводах Китая

Название завода	Способ производства	Тип руды	Затраты энергии, ГДж/т Al_2O_3
Женгжоу	Комбинированный	Диаспор	34,15
Шанкси	Комбинированный	Диаспор	37,28
Шандонг	Спекание	Диаспор	40,50
Пингуо	Байер	Гиббсит и диаспор	15,10
Пинджарра (Австралия)	Байер	Гиббсит	11,21

Способ спекания и комбинированный процесс считаются надежными, но старыми технологиями. Они используются до сих пор, так как для некоторого вида сырья на данный момент не существует альтернатив, либо использование процесса Байера экономически не оправдано.

Для того чтобы комбинированный процесс смог составить конкуренцию переработке высококачественных бокситов способом Байера, энергозатраты должны быть сокращены, по крайней мере, на 50% [1].

Активация боксита.

Компания «Rio Tinto» (Comalco) разработала процесс активации боксита, который включает предварительную термическую обработку боксита, с целью перевода алюминий содержащей фазы (гиббсита или бемита) в аморфную [76].

Основным преимуществом данной технологии является то, что последующее выщелачивание процесса Байера может быть осуществлено при более мягких условиях (особенно в плане температуры).

Данная технология позволяет более эффективно растворять бемитовые бокситы, уменьшить температуру выщелачивания и снизить затраты, а также исключает проблемы с органикой. Температурная обработка осуществляется при довольно низкой температуре (500-550 ^{o}C) в течение короткого промежутка времени, что позволяет избежать разрушения каолинита.

Преимуществом данной технологии при переработке высококремнистых бокситов является выщелачивание при температурах, исключающих растворение

кварца, которое обычно имеет место при выщелачивании бемитовых бокситов. По технологии активации боксита у «Rio Tinto» имеется ряд патентов [77-79].

Технология активации бокситов разрабатывалась авторами для завода Yarwun (Австралия), но руководство компании решило прибегнуть к более надежным технологиям [1].

Соответствующее уменьшение температуры процесса Байера может быть получено по технологии двойного выщелачивания, к тому же остается ряд вопросов касательно очень короткого времени реакции (порядка 10 секунд).

Двойное выщелачивание.

В основе технологии двойного выщелачивания лежит противоточное выщелачивание бокситов [80,81], где на первой стадии гиббсит выщелачивается раствором, который уже прошел высокотемпературное выщелачивание бемита. После чего пульпа разделяется сгущением под давлением, и раствор отправляется на декомпозицию. Твердая фаза отправляется на высокотемпературное выщелачивание.

Основным достоинством технологии, как и в случае с активацией боксита, является снижение потерь щелочи при высоких температурах. Данная технология уже была внедрена на нескольких заводах за рубежом с момента разработки технологии сгущения под давлением [82]. Следует отметить, что для новых заводов предполагается использование более современной технологии трубчатого выщелачивания [83].

Несмотря на то, что процесс двойного выщелачивания используется в промышленности [84], он имеет ряд недостатков: необходимость обескремнивания раствора [85,86] и фильтрация под давлением. Самым главным недостатком, на наш взгляд, является то, что технология подходит только для латеритных бокситов.

Образование продуктов обескремнивания с низким содержанием щелочи.

Химическая формула нерастворимого осадка (содалита), образующегося при обескремнивании в цикле Байера, имеет следующий вид: $Na_6[AlSiO_4]_6 \cdot Na_2X \cdot nH_2O$ (где X подразумевает различные анионы неорганических кислот). В данном

соединении молярное отношение Na_2O к SiO_2 равно 2/3. Следовательно, продукт с низким содержанием щелочи должен иметь молярное отношение оксида натрия к кремнезему меньше 2/3.

Целью практически всех исследований по получению низкощелочных продуктов обескремнивания являются различные силикаты (или алюмосиликаты) кальция, которые содержат малое количество щелочи или вообще не имеют ее в составе. Наиболее желательными продуктами являются те, в которых отношение кальция к кремнию меньше 2, так как они не содержат щелочи и на их образование уходит мало кальция. Но образование таких соединений в гидрометаллургических процессах осуществить очень тяжело (исключением является гидротермальный известковый способ, для осуществления которого необходимо очень высокое давление и высокий каустический модуль раствора), и чаще всего они могут быть получены при спекании [87,88].

Основными соединениями, которые могут быть получены при обескремнивании растворов в процессе Байера, являются гидрогранаты $Ca_3Al_2(SiO_4)_n(OH)_{12-4n}$ (где n не больше 0,8) и канкринит $Na_6[AlSiO_4]_6 \cdot 2CaCO_3 \cdot yH_2O$. В гидрогранатах алюминий также может быть заменен на железо, но только при высоких температурах выщелачивания (более 250 ^oC) [89]. Таким образом, получение гидрогранатов может быть перспективным способом минимизации потерь щелочи, хотя по сравнению с силикатом кальция на их образование расходуется больше кальция и алюминия.

Канкринит может уменьшить потери щелочи на 25%, но правда в виде солей натрия, а не каустической щелочи (имеется в виду Na_2X в содалите). Образование канкринита наблюдается только при высоких температурах выщелачивания [87,88].

Одним из первых предложил использовать для переработки высококремнистых бокситов гидрогранаты Леонид Павлович Ни [90]. Позднее его работы были дополнены Солимаром и другими [91,92].

Технология основана на получении железистых гидрогранатов, которые имеют форму: $Ca_3[Al,Fe]_2(SiO_4)_{3-x}(4OH)_x$, где x в идеальном варианте равен 1 или 2. Теория получения гидрогранатов и их стабильность в различных условиях описана в работах Л.П. Ни [90]. Не так давно технология была пересмотрена в патенте и статьях Медведева и других [9,93-95].

Данная технология достаточно эффективна, так как если удастся получить гидрогранаты с x=1, то молярное отношение кальция к кремнию будет равняться 1,5 к 1, что намного лучше, чем 5 к 1 в алюминиевых гидрогранатах.

В статье Медведева и других [9] приводиться данные, показывающие насколько экономически привлекательна гидрогранатовая технология для переработки высококремнистых бокситов (таблица 1.5).

Таблица 1.5 – Калькуляция себестоимости глинозема, получаемого по различным технологиям (компьютерное моделирование)

№	Параметр	Единица	Вариант процесса Байера						
			Классический процесс Байера			Байер-спекание		Байер-гидрометаллургия	
			Низкотемпературный вариант, 105 С	Среднетемпературный вариант, 235'С	Высокотемпературный вариант, 280 С	Параллельный вариант	Последовательный вариант	Гидросиликатный вариант	Гидрогранатовый вариант
1	Выход товарного глинозема	%	82,30	87,40	88,00	82,32	85,43	86,00	93,36
2	Потери Na_2O со шламом, на 1 т боксита	кг	13,48	14,08	13,90	35,30	19,87	10,89	3,84
3	Затраты сырья на получение 1 т глинозема								
	3.1 Боксит (сухой)	т	2,61	2,45	2,43	2,33	2,71	2,70	2,19
	3.2 Сода кальцинированная	кг	0	0	0	70,65	105	0	23,07
	3.3 Сода каустическая (NaOH)	кг	52,10	51,23	43,59	60,82	0	56,00	0
	3.4 Щелочь общая (Na_2O)		40,38	39,70	33,78	88,46	61,42	43,40	13,49
	3.5 Известь негашёная (CaO 91.17%)	кг	54	125	134	171	439	388	246
	3.6 Тепловая энергия, общая	Гкал	2,08	2,30	2,50	3,92	3,18	14,00	2,30
	3.7 Условное топливо по технологии	кг	128	128	128	232	450	128	158
	3.8 Условное топливо на ТЭЦ	кг	386	427	464	728	592	2605	428
	3.9 Электроэнергия	кВт·ч	256	275	285	275	399	250	252
	3.10 Техническая вода	$м^3$	6,86	6,86	6,86	6,56	5,06	5,00	4,08
4	Выход красного шлама на 1 т глинозема	т	1,16	1,10	1,09	1,36	1,75	1,79	0
5	Выход железо-кальциевого концентрата на 1 т глинозема	т	0	0	0	0	0	0	1,10
6	Стоимость сырья и энергии для производства 1 т глинозема	%	100,0	99,3	98,9	119,2	111,2	130,7	76,6
7	Состав боксита								
	Al2O3	%	46,17	46,17	46,17	51,64	42,65	42,65	47,40
	SiO2	%	2,29	2,29	2,29	6,63	10,19	10,19	6,52
	Fe2O3	%	22,22	22,22	22,22	24,57	19,80	19,80	22,04
	H2O	%	24,50	24,50	24,50	11,46	19,97	19,97	18,52
	Кремневый модуль		20,16	20,16	20,16	7,79	4,18	4,18	7,27
	Теоретическое извлечение глинозема	%	95,78	95,78	95,78	89,09	79,69	79,69	88,31

Как видно по данным в таблице 1.5, гидрогранатовая технология, предлагаемая Медведевым и другими очень привлекательна, так как даже при использовании боксита среднего качества себестоимость 1 т глинозема оказывается даже ниже, чем при производстве глинозема из бокситов высокого качества способом Байера.

Тем не менее, гидрогранатовая технология также требует дополнительных операционных затрат, которые, по-видимому, не учитывались при расчетах в таблице 1.5. В частности, по патенту Медведева и других [93] оказывается, что необходим дополнительный сложный цикл регенерации высокомодульного алюминатного раствора (каустический модуль раствора на выщелачивании должен составлять 32 единицы). Кроме того, выщелачивание красного шлама предполагает использование дополнительного реагента – феррита натрия, который позволяет понизить температуру образования железистого гидрограната. По публикациям Медведева и других не понятно, как и где этот реагент синтезируется, но имеются данные в работе казахских ученых [16], которые предлагают получать железистую составляющую спеканием железистых песков после обогащения бокситов с содой и известняком при 950 ^{o}C. Спекание при такой температуре в трубчатых печах, очевидно, требует большого количества энергии.

Гидрохимическая обработка красного шлама известью.

Данный процесс был разработан Comalco в начале 80-х, и заключался в выщелачивании шлама с известью при 280 ^{o}C в высокомодульном алюминатном растворе в течение 20 минут. Эти условия приводят к образованию двухкальциевого силиката, который устойчив в условиях Байера и позволяет сохранять каустическую щелочь. Таким образом, гидрохимический процесс является эквивалентом комбинированного способа.

Недостатком этого способа является необходимость в предварительной сушке красного шлама, репульпации с высокомодульным алюминатным раствором и нагреве пульпы до новой температуры. Стоимость такого процесса и получения высокомодульного раствора (который по предположению Comalco может быть

получен высаливанием алюмината натрия из раствора) делает гидрохимическую технологию нерентабельной (по таблице 1.5 себестоимость процесса самая высокая в ряду).

Процесс был запатентован Comalco в 1982 году [96] и описан Крессвелом в литературе [97,98]. Данных о внедрении процесса в Comalco/Rio Tinto с тех пор не появлялось. Через несколько лет после Comalco подобный гидрохимический способ был описан Сажином [99], который он предложил использовать взамен спекания в последовательном варианте Байер-спекания.

Преимуществом способа Сажина является то, что по его технологии образуется $Na_2Ca_2Si_2O_5(OH)_2$ – продукт обескремнивания, который содержит в два раза меньше извести и может быть подвергнут регенерации каустической щелочи. Подобный продукт обескремнивания также был получен Райзманом и Филиповичем при высоко щелочном спекании [100].

По предположению Питера Смита [1] гидросиликатный способ может найти дальнейшее продолжение после разработки сгустителей, работающих под давлением и используемых в технологии двойного выщелачивания, что позволит снизить затраты на вторичный нагрев пульпы.

3. Способы, заключающиеся в извлечении щелочи из красного шлама

К данной группе методов можно отнести все способы извлечения щелочи из ГАСНа, включая: спекание с известью [101-104], выщелачивание слабыми кислотами [105-112], комплексную каустификацию [113-115] и механохимическую обработку [116].

Данные способы слабо зависят от природы боксита, и их выгодно отличает независимость от процесса Байера. То есть они могут быть использованы для переработки красного шлама в будущем, когда станут экономически оправданными.

Спекание красного шлама с известью, по сути, является последовательным вариантом Байер-спекания и имеет те же недостатки и преимущества.

Извлечение щелочи из красного шлама слабыми кислотами отличается от спекания низкими энергетическими затратами, но извлечение щелочи при карбонизации теоретически не превышает 25%, а обработка красного шлама SO_2 приводит к большим материальным потокам, так как содержание Na_2O в растворе после обработки очень низкое (порядка 10-20 г/л).

Комплексная каустификация красного шлама, при которой красный шлам выдерживается при 95 ^oC с известью для перевода щелочи, глинозема и кремния в гидрогранаты и другие соединения, требует большого количества извести и карбоната натрия, что делает технологию нерентабельной на данный момент. Возможно, технология будет более привлекательной, если ее объединить с другими способами, позволяющими получить концентрат ГАСНа.

Механохимическая обработка красного шлама подразумевает его измельчение до очень мелких размеров, что требует значительных затрат, к тому же до конца не ясен механизм последующего выщелачивания шлама в воде.

В результате, несмотря на то, что процесс спекания или комбинированный способ вряд ли смогут конкурировать с процессом Байера из-за больших энергетических затрат, данные технологии использовались в промышленности более 70 лет. За это время было проделано огромное количество исследований по оптимизации всех стадий технологии, что позволяет ей оставаться наиболее надежной из существующих альтернатив процессу Байера при переработке высококремнистых бокситов.

1.3 Пути усовершенствования комбинированного способа Байер-спекание

В работе Медведева В.В и других [9] приводятся данные (таблица 1.5), которые показывают относительную себестоимость различных технологий переработки бокситов. За 100% взята себестоимость производства глинозема из высококачественных бокситов классическим способом Байера. Производство

глинозема из высококремнистых бокситов при помощи процесса Байер-спекание дороже на 11,2% для последовательного варианта и на 19,2% для параллельного варианта.

В другой работе [95] показана калькуляция себестоимости производства глинозема по различным вариантам процесса Байера (таблица 1.8), но в сравнении с переработкой по классическому Байеру не гиббситового сырья, а высококремнистого боксита Тимана (вариант №1). В данном случае расчеты проводились на основе заводских данных Богословского алюминиевого завода (вариант №2). Вариант №3 – это моделирование процесса Байер-спекание на Уральском алюминиевом заводе. Вариант №4 – последовательный вариант Байер-спекание. Вариант №5 – гидрогранатовая технология.

Таблица 1.8 – Себестоимость переработки низкокачественных бокситов по различным вариантам

Параметры	№1	№2	№3	№4	№5
Состав боксита в ветвь Байера. %:					
$A1_2O_3$	50,0	52,77	52,0	50,0	50,0
CO_2	0,55	3,79	1,18	0,55	0,55
M_{SiO2}	5,88	13,6	11,98	5,88	5,88
Месторождение	Тимам	СУБР	Тиман	Тиман	Тиман
Состав боксита в ветвь спекания, %					
$A1_2O_3$	-	50,0	50,0	-	-
CO_2	-	0,55	0,55	-	-
M_{SiO2}	-	5,88	4,0	-	-
Месторождение	-	Тиман	Тиман	-	-
Товарное извлечение $A1_2O_3$, %	76,35	82,92	82,32	94,1	93,42
Расходные коэффициенты на 1 т глинозема, кг:					
боксит в ветвь Байера	2913,7	2104	2357,1	2330,9	2381,5
боксит в ветвь спекания	-	422,0	246,3	-	-
каустическая сода NaOH	195,44	36,44	60,82	5,0	-
кальцинированная сода Na_2CO_3	-	59,93	70,65	90,16	45,95
известняк в печи спекания	-	133	110	662	-
известь в ветвь Байера	152,0	42,3	104,9	28,0	28,6
известь в гидрогранатовую ветвь	-	-	-	-	315,6
железная окалина	-	-	-	-	165-300
Тепловая энергия, ГДж	16,47	17,36	16,42	10,72	11,03
Электроэнергия, кВтч	280	330	320	630	260
Условное топливо на кальцинацию, т.усл.т	0,135	0,135	0,135	0,135	0,135
Условное топливо на спекание, т.усл.т	-	0,112	0,084	0,302	0,037
Доменный кокс, кг	19,32	5,37	13,32	3,55	3,63
Сжатый воздух, тыс. $м^3$	1,06	1,178	1,175	1,175	0,5
Техническая вода, $м^3$	8,52	8,34	6,56	5,79	6,36
Стоимость, долл./т:					
бокситы, общая масса	46,62	50,94	52,45	37,29	38,1
каустическая сода	35,18	6,56	10,95	0,9	-
кальцинированная сода	-	5,99	7,07	9,02	4,6
известняк	-	1,06	0,88	5,3	-
железная окалина	-	-	-	-	1,65
известь, общая	4,56	1,27	3,15	0,84	8,43
тепловая энергия	19,67	20,73	19,61	12,8	13,18
электрическая энергия	5,6	6,6	6,4	12,6	5,2
топливо условное, общая масса	4,32	7,9	7,01	13,98	5,5
в том числе топливо на печи спекания	-	3,58	2,69	9,66	1,18
доменный кокс	2,4	0,67	1,65	0,44	0,45
сжатый воздух	3,18	3,53	3,53	3,53	1,5
техническая вода	1,28	1,25	0,87	0,87	0,95
Вспомогательные материалы, долг.	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
Условно-постоянные расходы, долл.	54	54	54	54	52
Полная себестоимость 1 т глинозема, долл.	181,3	165,0	172,17	156,07	136,07

Проанализировав данные таблицы 1.8 можно выделить следующие моменты:

- в отличие от Китайских предприятий (таблица 1.4) на заводах Урала (вариант №2 и №3) энергозатраты комбинированного варианта составляют порядка 23-24 ГДж/т глинозема (учитывая теплоту сгорания условного топлива на кальцинацию и спекание), что, по-видимому, связано с меньшим материальным потоком спекательной ветки на отечественных заводах;
- низкая степень извлечения глинозема в параллельном варианте Байер-спекание, в связи с образованием большого количества ГАСН, что также приводит к большим потерям каустической щелочи и высоким относительным затратам боксита.

Следовательно, чтобы повысить конкурентную способность параллельного варианта Байер-спекание, необходимо увеличить степень извлечения глинозема в раствор и/или повысить КПД печи спекания.

По данным, приведённым в работе [117], энергозатраты спекательных печей на глиноземных заводах России могут быть сокращены теоретически на 20% (в случае использования идеализированного аппарата). В данном исследовании был проведен анализ потребления топлива на двух предприятиях, производящих глинозем: завод А – из нефелина и завод Б – из боксита. Для проведения анализа использовался метод теплового и балансового расчета печей. В таблице 1.6 представлены характеристики исследованных печей спекания.

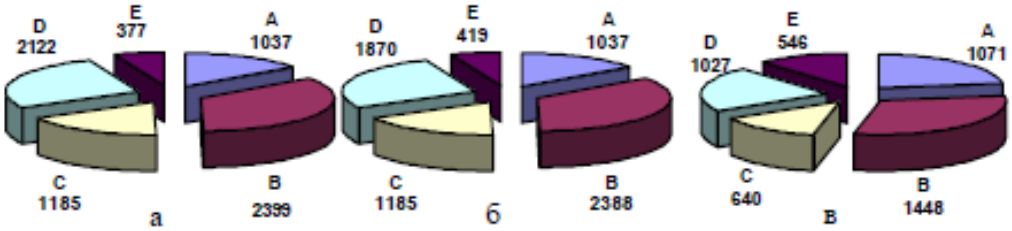
Таблица 1.6 – Конструктивные и режимные характеристики печей спекания, использованные в работе [117]

Параметры	Обозначение	Един. измер.	Завод А		Завод Б	
Вид сырья			нефелин		боксит	
Тип печи			Ш		I	II
Длина		м	185		51,3	66,4
Диаметр печи: - в зоне горения	$D_г$	м	4,4		3,1	3,1
- в загрузочном конце	Dx	м	5,6		2,7	3,3
Внутренняя поверхность печи	$F_п$	$м^2$	2720		420	630
Общая поверхность теплообмена	$F_т$	$м^2$	6320		420	630
Вид топлива			мазут	уголь	газ	газ
Тепловая мощность	Θ	Гкал/ч	112,0	112,0	20,0	24,0
Влажность шихты		%	29-31		37-40	
Удельный пылеунос	$G_у$	$кг/кг_{сп}$	0,33	0,33	0,86	0,75
Безвозвратный пылеунос	$G_{бу}$	$кг/кг_{сп}$	0,003	0,003	0,02	0,015
Удельный расход сухой шихты: - теоретический	$G_ш^т$	$кг/кг_{сп}$	1,353	1,321	1,350	1,350
- практический	$G_ш$	$кг/кг_{сп}$	1,356	1,324	1,370	1,365
Энтальпия воздуха, поступающего на горение	$Q_в$	$ккал/кг_{сп}$	122,1	127,4	100	100
Потерн тепла корпусом печи	$Q_{пот}$	$Ккал/кг_{сп}$	130,4	130,4	90	100
Температура отходящих газов	$T_{ог}$	°C	260	260	330	280
Степень использования тепла	$\eta_т$	-	0,826	0,788	0,74	0,77

При расчете суммарного расхода топлива авторами получено: на заводе Б при спекании бокситовой шихты влажностью 40 % и содержанием углерода 1,8% расход составит 209,6 кг ут/$т_{сп}$, в т.ч. расход газа 174,3 кг ут/$т_{сп}$. При удельном расходе спека на 1 т глинозема - 4,3 т/$т_{гл}$ расход топлива на переделе спекания составит: газа 749,5 кг ут/$т_{гл}$ (22 ГДж/$т_{гл}$); общего топлива 901,3 кг ут/$т_{гл}$ (26,5 ГДж/$т_{гл}$).

При спекании нефелиновой шихты удельный расход топлива ниже: 156 кг ут/$т_{сп}$ при мазутном топливе и 160 кг ут/$т_{сп}$ при угольном, что связано с меньшим теплопотреблением материала за счет более низкой влажности шихты и более высокой степенью использования тепла топлива в длинных печах с цепными завесами и утилизацией тепла спека в колосниковом холодильнике.

Распределение статьей расхода тепла представлено на рисунке 1.1.



A - Расход тепла спекообразования
B - Расход тепла на испарение влаги
C - Потери тепла со спеком из печи
D - Потери тепла с отходящими газами и пылеуносом
E - Потерн тепла корпусом печи

Рисунок 1.1 - Структура существующего расхода тепла в печах спекания, кДж на 1 кг спека: (а) - тип печи I; (б) - тип печи II, (в) - тип печи III

Также в статье [117] предлагается осуществить следующие энергосберегающие мероприятия:

- Снижение влажности шихты до пределов, определяемых ее текучестью и транспортабельностью:
- Реконструкция печей с выбором рационального соотношения L/D и диаметра отдельных зон;
- Разработка и внедрение эффективных внутрипечных теплообменных устройств;
- Снижение пылеуноса из печи и оборота технологической пыли;
- Разработка и внедрение эффективных топливосжигающих устройств и футеровки с повышенными теплоизолирующими свойствами;
- Усовершенствование систем охлаждения спека.

Энерогозатраты спекательных печей на глиноземных заводах России при реализации указанных мероприятий могут быть сокращены на 8-10%, а теоретически (в случае использования идеализированного аппарата) – на 19-20% (таблица 1.7).

Таблица 1.7 - Расход тепла на переделе спекания

Завод	Энергозатраты							
	теоретическое, химизм процесса		в идеализированном аппарате		существующее		возможное снижение до уровня	
	% (от теор.)	ГДж	% (от теор.)	ГДж	% (от теор.)	ГДж	% (от теор.)	ГДж
Б	100,0	4,5	422	21,2	587	26,4	540	24,3
А	100,0	9,2	352	32,4	437	40,2	411	37,8

Согласно списку энергосберегающих мероприятий показанных выше, одним из способов повышения КПД печи является уменьшение пылеуноса из печи и оборота технологической пыли. В статье [118] предлагается для улучшения экологической обстановки и повышения производительности передела спекания утилизировать пыль электрофильтров.

При повышенной производительности работы печей спекания в зависимости от содержания в шихте примесей увеличивается пылевынос в количестве до 50 % от массы исходной сухой шихты [118]. Возврат пыли в шихту и увеличение содержания примесей в спекательной шихте оказывает отрицательное влияние на процесс спекания: образуются настыли, нарушается аэродинамический режим, создается балластный поток и снижается коэффициент использования печей [119].

Помимо этого вынос щелочных соединений из печей спекания происходит как за счет механического уноса их с газовоздушным потоком, так и за счет возгонки щелочных солей: хлоридов, сульфатов, карбонатов. В системе пылегазоочистки для эффективной очистки отходящих газов от мелкой фракции служат электрофильтры, где улавливаются пыли спекания.

Авторами статьи [118] были найдены оптимальные условия выщелачивания пыли электрофильтров спекательного передела АО «Алюминий Казахстана» в промышленной воде с извлечением необходимых примесей в раствор.

Другим направлением усовершенствования процесса Байер-спекание является совместное автоклавное выщелачивание спека и боксита в оборотном алюминатном растворе [120-123]. Логинова Ирина Викторовна совместно с

другими исследователями впервые показала, что при совместном выщелачивании бокситов и спеков удается решить целый ряд проблем параллельной варианта Байер-спекание: повышается сквозное извлечение глинозема в раствор, исчезает необходимость в применении аппаратов периодического действия с высокой долей ручного труда (диффузоры), снижаются потери каустической щелочи с красным шламом за счет образования новых продуктов обескремнивания – алюможелезистых гидрогранатов.

Кроме того, происходит существенное сокращение энергоресурсов за счет объединения операции автоклавного выщелачивания бокситов и спеков с одновременным более глубоким обескремниванием щелочно-алюминатных растворов. Также совместное выщелачивание позволяет получить более низкий каустический модуль алюминатного раствора, что необходимо для повышения степени разложения на стадии декомпозиции и осаждения крупнодисперсного гидроксида алюминия. Работоспособность данной технологии была подтверждена промышленными испытаниями, проведенными на Богословском алюминиевом заводе.

Суть процесса совместного выщелачивания бокситов и спеков заключается в том, что после спекания с содой железо, содержащееся в боксите, переходит в феррит натрия, который в свою очередь при взаимодействии с водой образует активный гидроксид железа. Наличие активной формы железа в пульпе при выщелачивании приводит к выделению из раствора алюможелезистых гидрогранатов, что подтверждают данные ИК-спектрометрии.

Еще одним из возможных направлений модернизации процесса Байер-спекание является высокотемпературное выщелачивание в цикле Байера. Так, предложено увеличение температурных параметров процесса с 230 до 300°С. Как показывают исследования [124-126] уже при 280°С фактическая степень извлечения глинозёма приближается к теоретической. С повышением температуры происходит смещение равновесия процесса в сторону более низких концентраций и уменьшается продолжительность выщелачивания.

В основу высокотемпературного [127] процесса выщелачивания бокситов положены результаты теоретических исследований системы Na_2O – $A1_2O_3$ – H_2O, согласно которым при взаимодействии бемита и диаспора со щелочно-алюминатными растворами с повышением температуры от 200 до 300° С можно получить равновесные алюминатные растворы с каустическим модулем 1,55 и ниже в диапазоне концентраций $Na_2O_к$ = 10-20 %. Следовательно, повышение температуры выщелачивания обеспечивает разложение боксита при низком каустическом модуле и относительно невысоких концентрациях $Na_2O_к$.

Возможность использования для выщелачивания оборотных растворов низких концентраций $Na_2O_к$ позволяет свести к минимуму разность между концентрациями щелочи в оборотном и алюминатном растворе, т.е. выпаривать минимальное количество воды в процессе Байера.

Анализ теоретических данных указал на большие технологические и технико-экономические преимущества высокотемпературного выщелачивания. Длительная, отработка в полупромышленном масштабе позволила получить следующие технологические данные:

1. Выщелачивание диаспоровых бокситов, например, при 280° С и расчетном каустическом модуле пульпы 1,4 – 1,5 сопровождается более полным вскрытием сырья, повышением извлечения глинозема на 2 - 4 % и приближением его к теоретической величине при сокращении в 5 - 6 раз времени выщелачивания.

2. Высокотемпературное выщелачивание бокситов приводит к интенсификации не только самого автоклавного процесса, но и других переделов способа Байера. Если максимальное извлечение глинозема из сырья при обычных условиях выщелачивания, примерно при 235 °С для диаспоровых бокситов, достигается только при высоких концентрациях щелочи (280 – 300г/л), то для максимального извлечения Al_2O_3 при 260 – 270 °С достаточна концентрация в оборотном растворе Na_2O=200 г/л. В этом случае расход пара на упаривание маточного алюминатного раствора сокращается

примерно в 1,5 – 2 раза при условии нагрева пульпы в автоклавах острым паром. Если же вести выщелачивание при 280 – 300 °С, бокситовую пульпу нагревать через поверхность и применять многократное самоиспарение автоклавной пульпы, то для выщелачивания сырья можно использовать оборотные маточные растворы с очень малой степенью упаривания или вообще без него. В этом случае паропотребление в цикле Байера снижается примерно вдвое, что отражается на себестоимости глинозема при высокотемпературном выщелачивании (таблица 1.5).

3. Снижение каустического модуля алюминатного раствора при высокотемпературном выщелачивании позволяет уменьшить удельные материальные потоки в процессе.

4. Автоклавные шламы после высокотемпературного выщелачивания характеризуются лучшими седиментационными свойствами, лучше уплотняются и более полно отмываются от адсорбированной щелочи.

Высокотемпературное выщелачивание бокситов – это более высокий технический уровень автоклавных процессов, с применением новых схем и аппаратов для подогрева, обработки и регенерации тепла бокситовых пульп.

1.4 Постановка задачи исследования

На основании выполненного литературного обзора по щелочным способам переработки высококремнистых бокситов можно сделать следующие выводы:

1. Запасы высококачественных бокситов постоянно сокращаются. При этом около 60% месторождений бокситов не могут быть использованы в настоящее время, так как они являются высококремнистыми, и требуется разработка технологий их экономически выгодной переработки.

2. Сложность переработки высококремнистых бокситов щелочными методами заключается в осаждении нерастворимых в условиях выщелачивания процесса Байера продуктов обескремнивания – гидроалюмосиликатов натрия,

образование которых приводит к потерям с красным шламом ценной каустической щелочи и глинозема.

3. Разработано большое количество способов переработки высококремнистых бокситов, их можно разделить на три группы: в первую группу входят методы, задачей которых является уменьшение содержания кремнезема в сырье до переработки их способом Байера; во вторую группу входят методы, основанные на получении во время переработки бокситов продуктов обескремнивания с низким содержанием щелочи и глинозема; в третью группу входят методы, задачей которых является извлечение ценных компонентов из красного шлама после процесса Байера.

4. Наиболее изученным и зарекомендованным способом переработки высококремнистых бокситов является комбинированный процесс Байер-спекание, используемый для получения глинозема в промышленности уже более 70 лет.

5. Недостатком процесса Байер-спекание являются высокие энергетические затраты спекательного передела, ограничивающие его применение только для тех видов сырья, которые не могут быть переработаны способом Байера.

6. Основными направлениями усовершенствования процесса Байер-спекание является повышение полезного действия печи спекания и уменьшение потерь полезных компонентов с красным шламом.

7. Наиболее перспективными способами модернизации комбинированного процесса являются совместное выщелачивание бокситов и спеков в оборотных алюминатных растворах под давлением, утилизация пылей электрофильтров и высокотемпературное выщелачивание в цикле Байера.

Предварительные физико-химические исследования пыли электрофильтров, а также изучение их применения совместно или вместо бокситовых спеков при совместном выщелачивании показали возможность их использования для модернизации процесса Байер-спекание [128, 129].

На основании выше изложенного перед настоящим исследованием ставятся следующие цели:

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.

Глава 2. Исследование возможности использования пылей электрофильтров спекательных печей для усовершенствования процесса Байер-спекание

Из литературного обзора следует, что использование комбинированных способов переработки – наиболее рациональный способ извлечения оксида алюминия из сырья невысокого качества.

Одним из таких способов является параллельный вариант процесса Байер-спекание. По этой технологии перерабатываются бокситы на заводах ОАО «РУСАЛ-УАЗ» и ОАО «РУСАЛ-БАЗ». Основное преимущество этого способа состоит в том, что на одном предприятии существует возможность перерабатывать бокситы разного качества. Бокситы с большим содержанием $A1_2O_3$ и низким SiO_2 (кремневый модуль $\mu Si \geq 7$) перерабатываются в ветви Байера, бокситы с кремневым модулем ниже 7 ($\mu Si \leq 7$) – в ветви спекания.

Важным направлением усовершенствования технологии производства глинозема по параллельному варианту Байер-спекание является технология выщелачивания алюминатных спеков.

Изучение процесса выщелачивания бокситовых спеков направлено на изыскание возможности сокращения потерь глинозема и щелочи, которые зависят от степени разложения двухкальциевого силиката и силиката натрия при обработке спека водой или слабощелочным раствором. Установлено, что при существующей на уральских заводах технологии выщелачивания спеков из-за вторичных реакций извлечение глинозема не превышает 86%.

Результаты химических анализов красных шламов после совместного выщелачивания боксита СТБР и спёка, выполненные Логиновой И.В. другими [123-126] показывают, что ухудшения извлечения глинозёма нет, а в некоторых опытах извлечение глинозёма составляет более 88%, в то время как сквозное извлечение по заводу составляет 87%. Это говорит о протекании при совместном выщелачивании бокситов и спеков дополнительных химических реакций.

Положительные результаты совместного выщелачивания боксита и спёка объясняются тем, что гидролиз феррита натрия в спёке замедляется в концентрированных щёлочно-алюминатных растворах [123]. Активный оксид кальция взаимодействует с ферритом натрия и кремнезёмом с образованием соединения $3CaO{\cdot}Fe_2O_3{\cdot}2SiO_2{\cdot}4H_2O$. Следовательно, возможно сокращение потерь полезных компонентов за счёт отсутствия образования нежелательных соединений типа $Na_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}2SiO_2{\cdot}2H_2O$ и $3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}0{,}5SiO_2{\cdot}5{,}5H_2O$, что и обеспечивает сокращение потерь щёлочи и глинозёма с красным шламом.

Процесс взаимодействия гидроксида железа с щелочными растворами представлен как совокупность процессов гидратации, комплексообразования и трансформации ионных форм железа в зависимости от концентрации щелочи в растворе с образованием коллоидной формы.

Термодинамические расчеты изменения энергии Гиббса образования железистых гидрогранатов авторы работы [133] производили при стандартной температуре 298К на основании справочных данных.

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

$$2[Na_2O{\cdot}Fe_2O_3]+6H_2O+2NaOH=2NaFe(OH)_4+Fe_2O_3{\cdot}H_2O+4NaOH; \quad (2.2)$$

ΔGреак = -146,65 кДж/моль.

$$2CaO{\cdot}SiO + 2NaOH + 2H_2O = 2Ca(OH)_2 + Na_2SiO_3 + H_2O; \quad (2.3)$$

ΔGреак = -195,28 кДж/моль.

$$Ca(OH)_2 + 2NaFe(OH)_4 = Ca[Fe(OH)_4]_2 + 2NaOH; \quad (2.4)$$

ΔGреак = -91,25 кДж/моль.

$$Ca[Fe(OH)_4] + 2Ca(OH)_2 + 2Na_2SiO_3 = 4NaOH+3CaO{\cdot}Fe_2O_3{\cdot}2SiO_2{\cdot}4H_2O; \quad (2.5)$$

ΔGреак=-182,5 кДж/моль.

Суммарная реакция имеет следующий вид:

$$2[Na_2O{\cdot}Fe_2O_3] + 7H_2O + 2CaO{\cdot}SiO_2 + Ca(OH)_2+Na_2SiO_3 =$$

$$= Fe_2O_3{\cdot}H_2O + 6H_2O + 3CaO{\cdot}Fe_2O_3{\cdot}2SiO_2{\cdot}4H_2O \quad (2.6)$$

Следовательно, в присутствии соединений Fe^{3+} наибольшей растворимости (аморфная $Fe(OH)_3$, α-FeOOH, β-FeOOH) кальций взаимодействует с ферритом натрия с образованием железосодержащей фазы – гидрогранатов. Соотношение Fe_2O_3 и Al_2O_3 в гидрогранате зависит от $\alpha_к$ раствора и температуры [90]. С их увеличением доля Fe_2O_3 в составе гидрогранатов заметно возрастает. При стандартном выщелачивании (СТБР + 4% CaO) при температуре 240 °С и концентрации 250 г/л образования железистых гидрогранатов не наблюдается.

Исследуя отделения спекания уральских заводов на предмет возможных усовершенствований, нами обнаружен еще один интересный объект исследования, который может содержать соединения Fe^{3+} высокой растворимости, 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 электрофильтра. Вывести всю пыль из технологического процесса нельзя, так как это нарушит тепловой баланс печи и сильно затруднит движение шихты в зоне сушки. С другой стороны пыль электрофильтров является балластом, так как после большого числа циклов (количество циклов прохождения пыли от электрофильтров до коллектора ее возврата в печь самое большое из всех агрегатов системы газоочистки) она приобретает в конечном итоге заряд фильтра и выбрасывается в атмосферу.

Если вывести пыль электрофильтров (ПЭФ) из системы газоочистки и переработать ее в цикле Байера, то можно решить сразу несколько технико-экономических задач.

При исследовании технологического процесса спекания бокситовых шихт было установлено, что ПЭФ является дополнительным источником потерь щелочи. Кроме того, высокая кратность возврата ПЭФ означает значительные потери вторичного тепла. В общей массе пылевозврата доля ПЭФ составляет до 15%, при этом тепловая мощность печи повышается приблизительно на 180 кВт•ч [63].

2.1 Изучение физико-химических свойств пылей электрофильтров, образуемых от спекания 2-х и 3-х компонентных бокситовых шихт

За счет кратности пылевозврата усредняется химический и минералогический составы пыли (Рисунок 2.1).

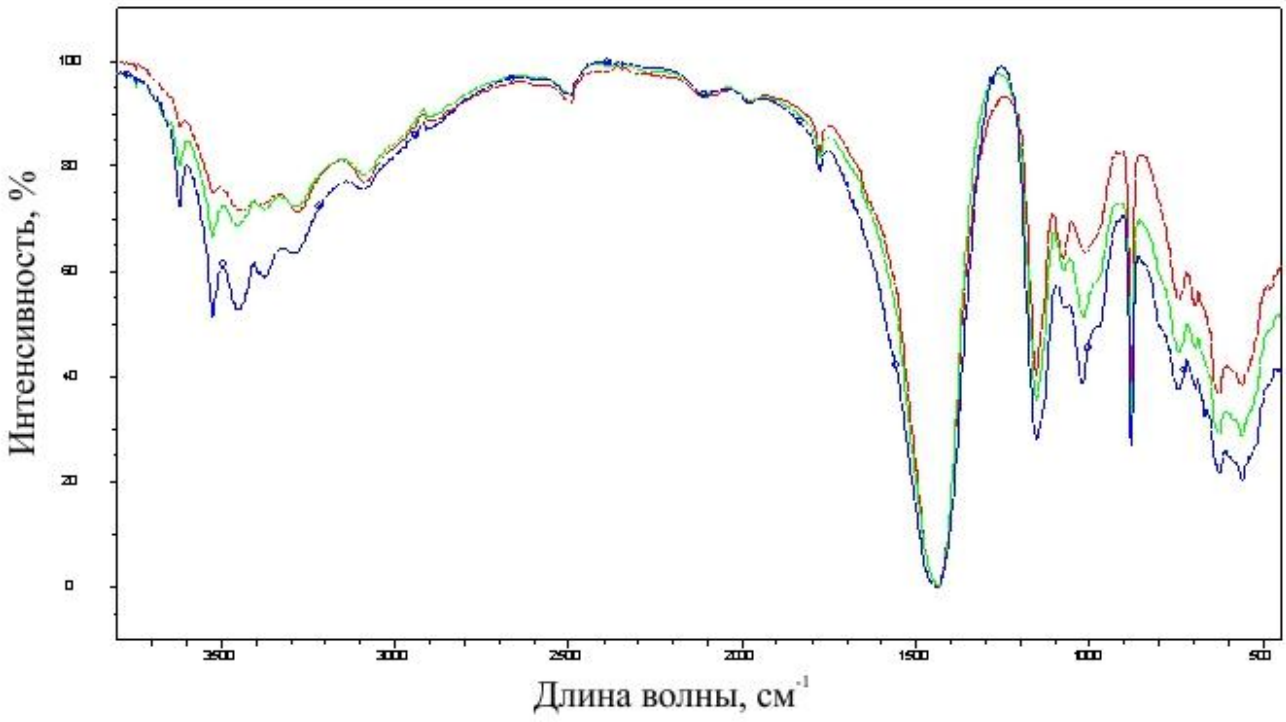


Рисунок 2.1 – Ик-спектр сравнения пылей, улавливаемых на различных стадиях системы пылеулавливания: 1 (красный) – пылевая камера, 2 (зеленый) – группа циклонов, 3 (синий) – электрофильтр (двухкомпонентная шихта)

Данные ИК-спектроскопии показали, что валентные и деформационные колебания химических связей пыли электрофильтров соответствуют следующим минеральным соединениям:

$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot nCO_2 \cdot 11H_2O$ (гидрокарбоалюминат кальция) 1430-1440 см$^{-1}$, $2Na_2O \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ (натриевый гидросиликат) с максимумом 1100-1000см$^{-1}$, AlOOH (бёмит или диаспор) в зависимости от спекаемого боксита 1145 – 1152см$^{-1}$, $CaCO_3$ 880см$^{-1}$ (кальцит или арогонит), а так же $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ – 630см$^{-1}$, 525-580см$^{-1}$ [130].

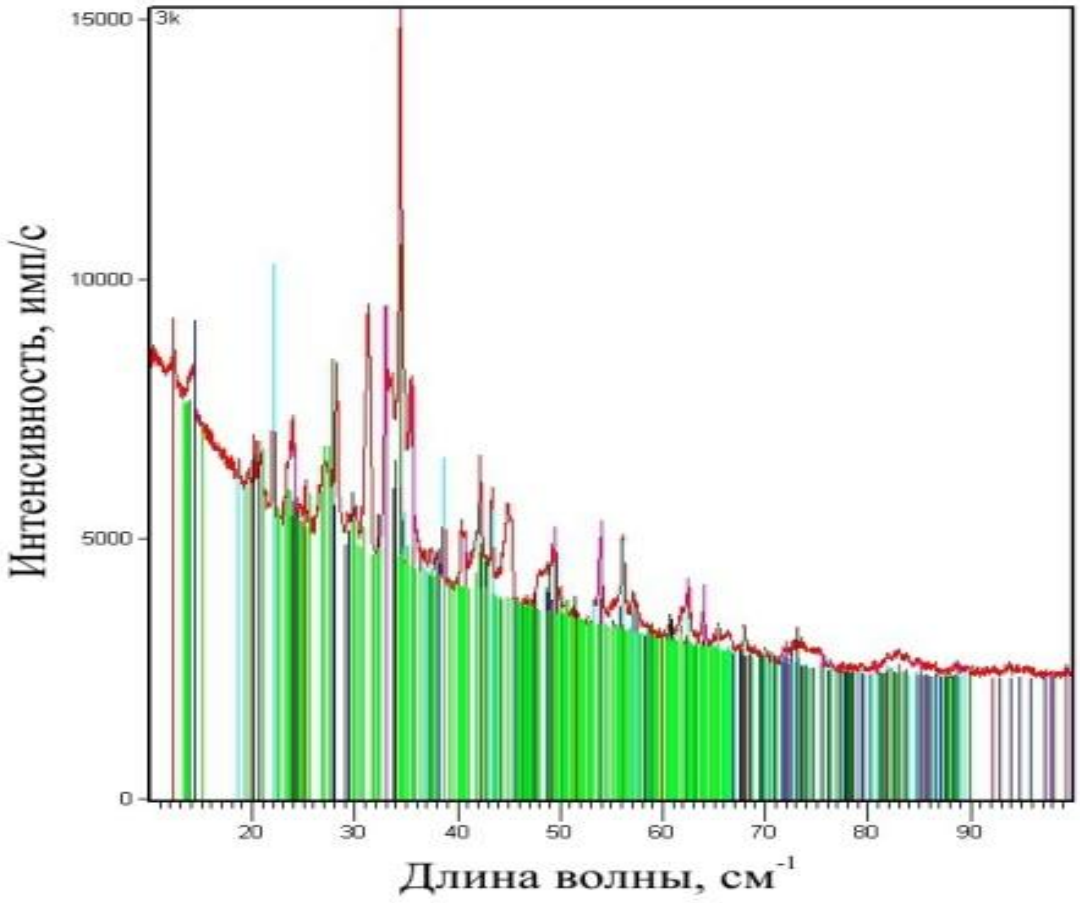


Рисунок 2.2 – Рентгенограмма пыли электрофильтров трехкомпонентной шихты

Рентгенофазовый анализ подтвердил наличие характерных межплоскостных расстояний в составе пыли электрофильтров для алюминатов (2.56Å) и ферритов натрия (4,27 Å, 2,98Å) (Рисунок 2.2) [131].

Также выявлена в составе пыли фаза гидроксида натрия (Рисунок 2.3) угол 15,42-2θ с межплоскостным расстоянием 5,67Å и углы 31,56 и 38,16-2θ, с межплоскостными расстояниями 2,83Å и 2,34Å соответственно.

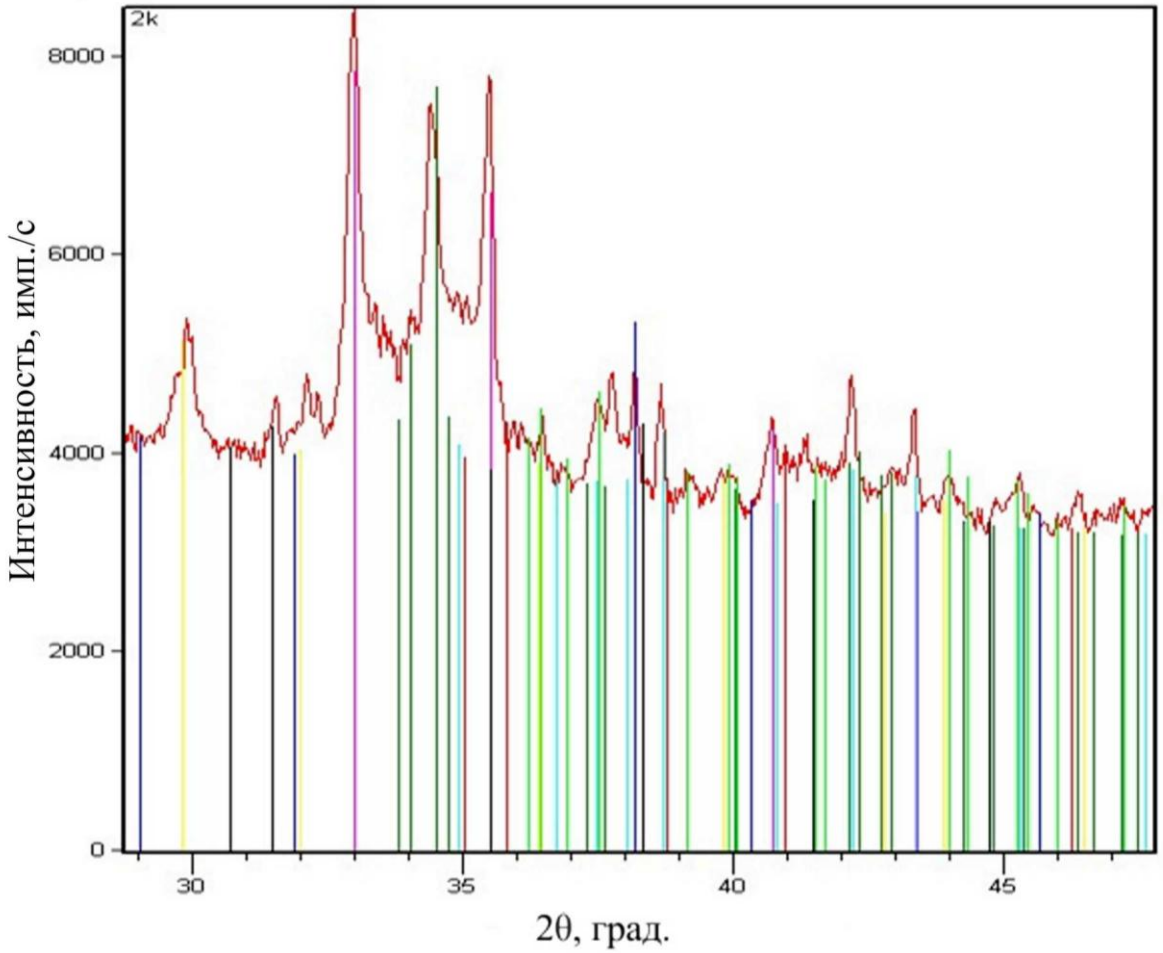


Рисунок 2.3 – Рентгенограмма пыли электрофильтров двухкомпонентной шихты

Данный вывод также можно сделать после анализа ИК-спектрограмм (рисунок 2.4).

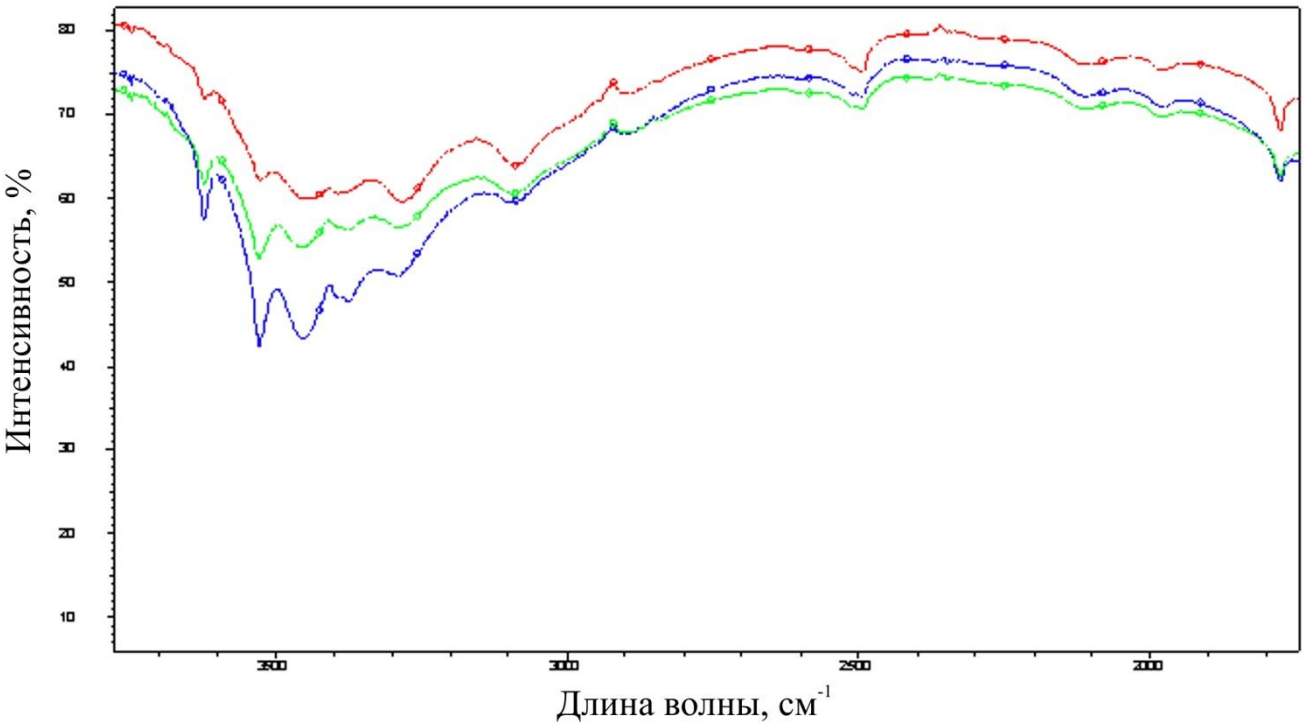


Рисунок 2.4 – Каустическая составляющая пылевозврата двухкомпонентных шихт: 1 (красный) – пылевая камера, 2 (зеленый) – группа циклонов, 3 (синий) – электрофильтр

На диаграмме рисунка 2.4 видно, что в районе 3500-3800 см$^{-1}$ наблюдаются два интенсивных пика с максимумами 3620 см$^{-1}$ и 3530 см$^{-1}$, которые указывают на валентные колебания химических связей υH-OH, характеризующие наличие в соединении гидроксил-ионов, что косвенно указывает на наличие гидроксидов щелочных металлов, а именно натрия.

Других химических соединений с подобными частотными характеристиками в данной системе нет. 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 2.5).

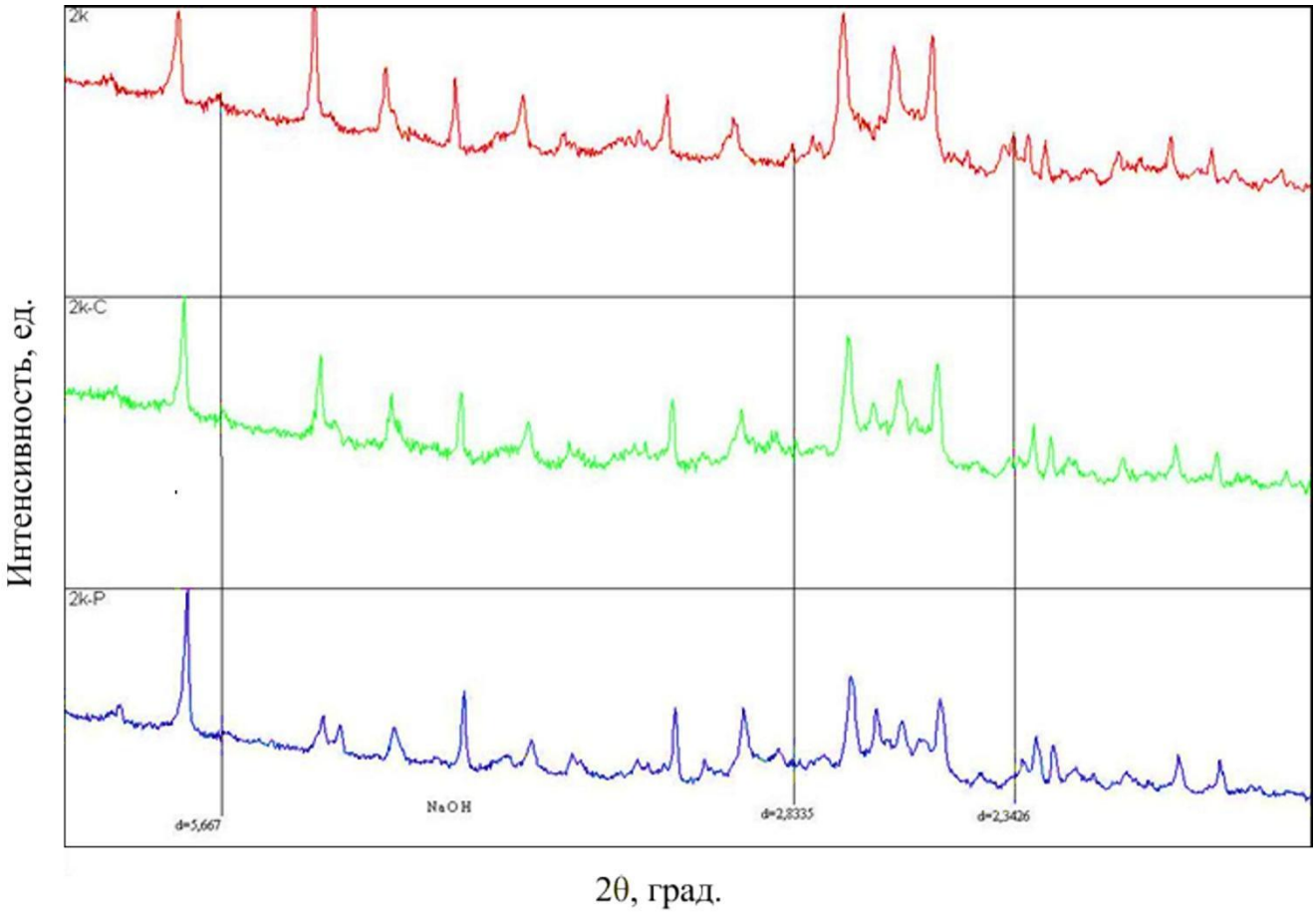


Рисунок 2.5 – Рентгенограмма сравнения интенсивности пылей возврата спекания двухкомпонентных шихт: 1 – 2к–пыль электрофильтров, 2 – 2кс–группа циклонов, 3 – 2кр-пылевая камера

Судя по интенсивности пиков, все предположения по поводу концентрации каустической составляющей в ПЭФ подтверждаются.

Известно, что при подготовке бокситовой шихты в качестве реагентов используются известняк и каустическая сода, которые при разложении взаимодействуют с составляющими боксит минералами с получением новых минеральных соединений. Образующаяся при спекании пыль в отличие от общей массы спека быстро проходит все зоны печи спекания, что препятствует полному протеканию всех твердофазных реакций.

Таким образом, пыль, образующаяся от спекания бокситовых шихт, может содержать в своем составе химические соединения щелочных карбонатов. Поэтому

мы исследовали пыль на предмет качественного состава карбонат содержащих минеральных соединений.

Исследования рентгенофазовым методом четких результатов не принесли (рисунок 2.6 и 2.7). На рисунке 2.6 для двухкомпонентной шихты пики карбоната натрия не наблюдаются. Предположительно по причине того, что карбонаты щелочных металлов находятся в слабоокристализованном состоянии.

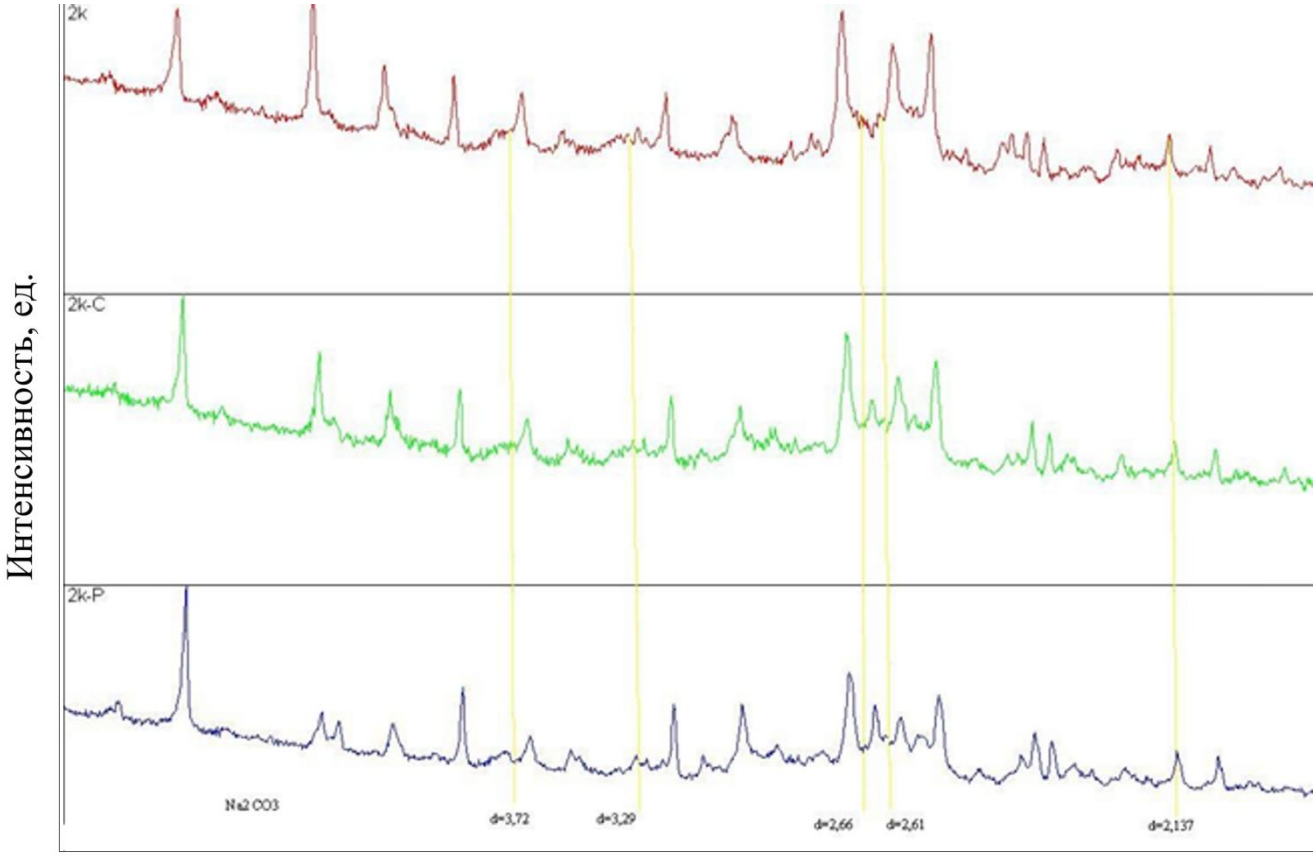


Рисунок 2.6 – Сравнение рентгенограмм пылей двухкомпонентной шихты на предмет концентрации карбонатной соды: 1 – 2к–пыль электрофильтров, 2 – 2кс–группа циклонов, 3 – 2кр-пылевая камера

Рентгенограмма пылей трехкомпонентной шихты показана на рисунке 2.7.

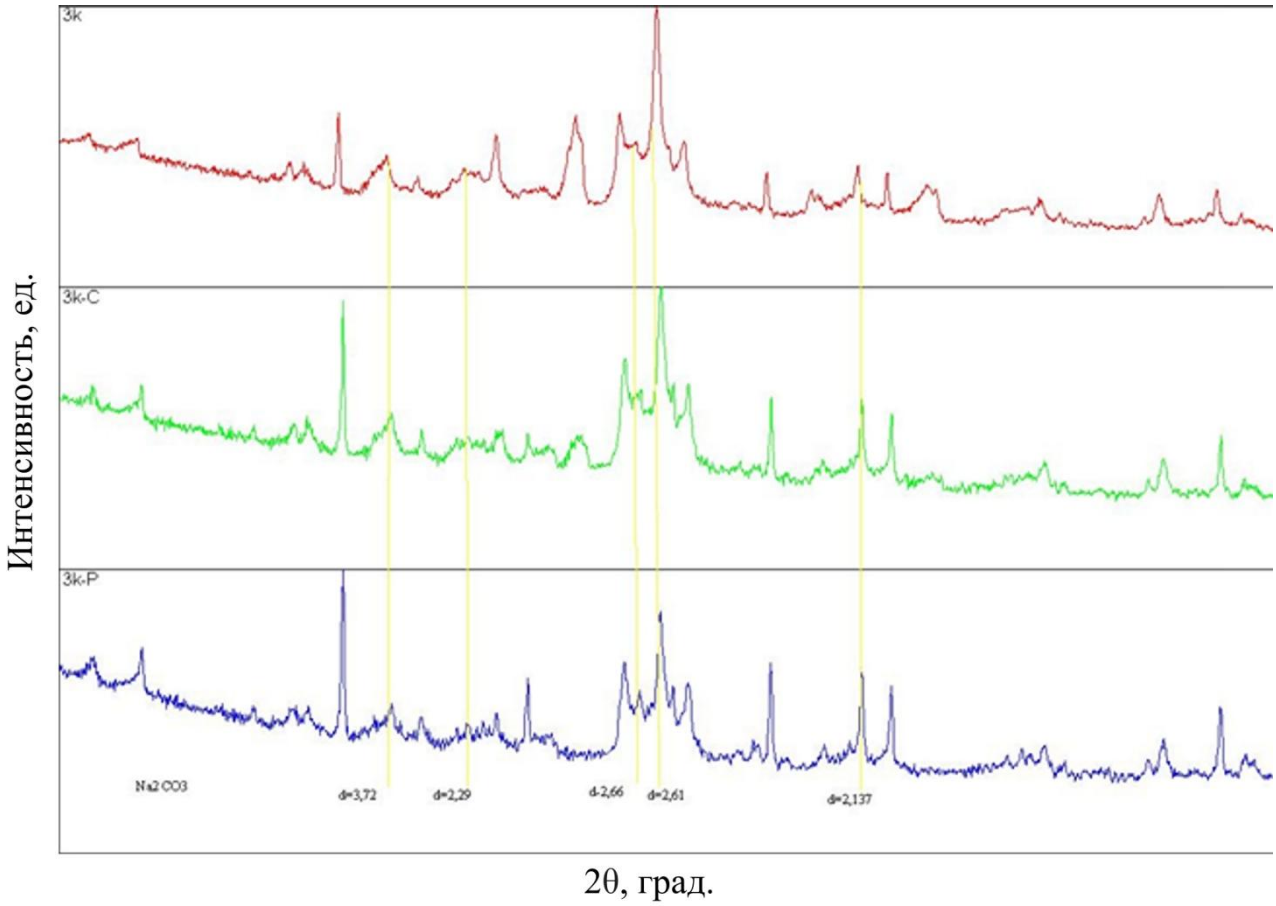


Рисунок 2.7 – Сравнение рентгенограмм пылей трехкомпонентной шихты на предмет концентрации карбонатной соды: 1 – 3к – пыль электрофильтров, 2 – 3кс– группа циклонов, 3 – 3кр-пылевая камера

Как видно по диаграммам рисунка 2.7, для пылей трехкомпонентой шихты видны отчетливые пики карбоната натрия, при этом от пылевой камеры к электрофильтру концентрация фазы карбоната натрия убывает. Для уточнения результатов было принято решение исследовать образцы методом ДТА

Так, по данным ДТА (дифференциально-термического метода исследований) можно сказать, что данные литературных источников [63] подтверждаются. Интерпретируя кривые ДТА на рисунках 2.8, 2.9 и 2.10, можно сделать вывод о том, что карбонаты находятся в составе пыли не во всех фракциях.

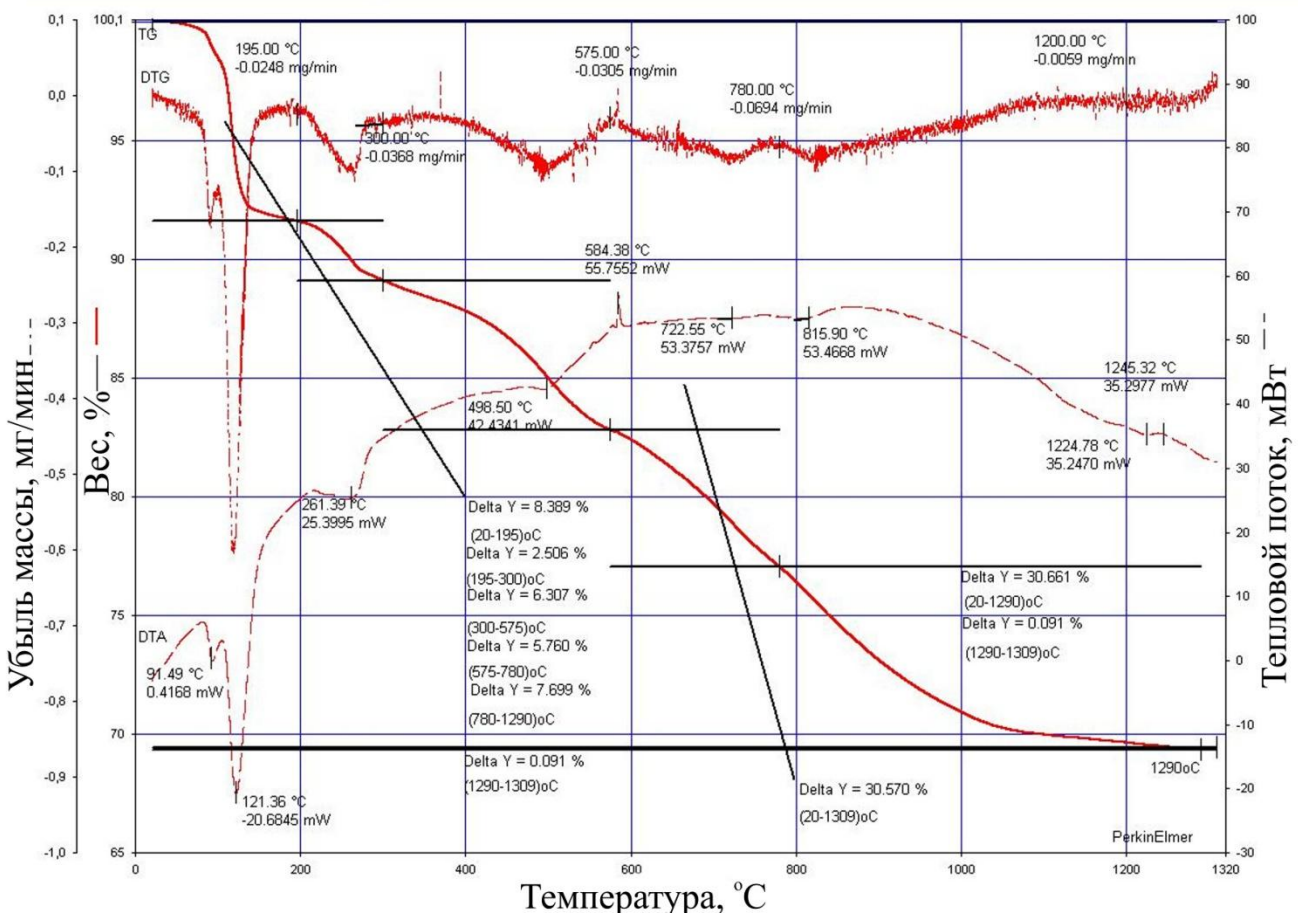


Рисунок 2.8 – Результаты дифференциально-термического анализа пыли из пылевой камеры системы газоочистки

Крупность частиц пыли из пылевой камеры составляет от 300 мкм и выше.

Эндотермический эффект при температуре 261 °C указывает на дегидратацию гидратированной формы алюмоферритов натрия и по данным ТГ анализа составляет около 25%. Эндотермический пик при 498 °C указывает на удаление структурированной воды в соединении типа $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (~14% согласно ТГ), что характерно, так как это первая зона от холодного конца в системе пылеулавливания.

Небольшой экзотермический эффект при 584 °C указывает на начало взаимодействия щелочи с минералами алюминия и железа с образованием алюминатов и ферритов натрия, на что также указывают следующие эндоэффекты при 722 °C и 815 °C, которые свидетельствуют о полном разложении карбонатной

щелочи и окончании процесса спекания при 1224-1245 °С, с чем связан наблюдаемый экзотермический эффект.

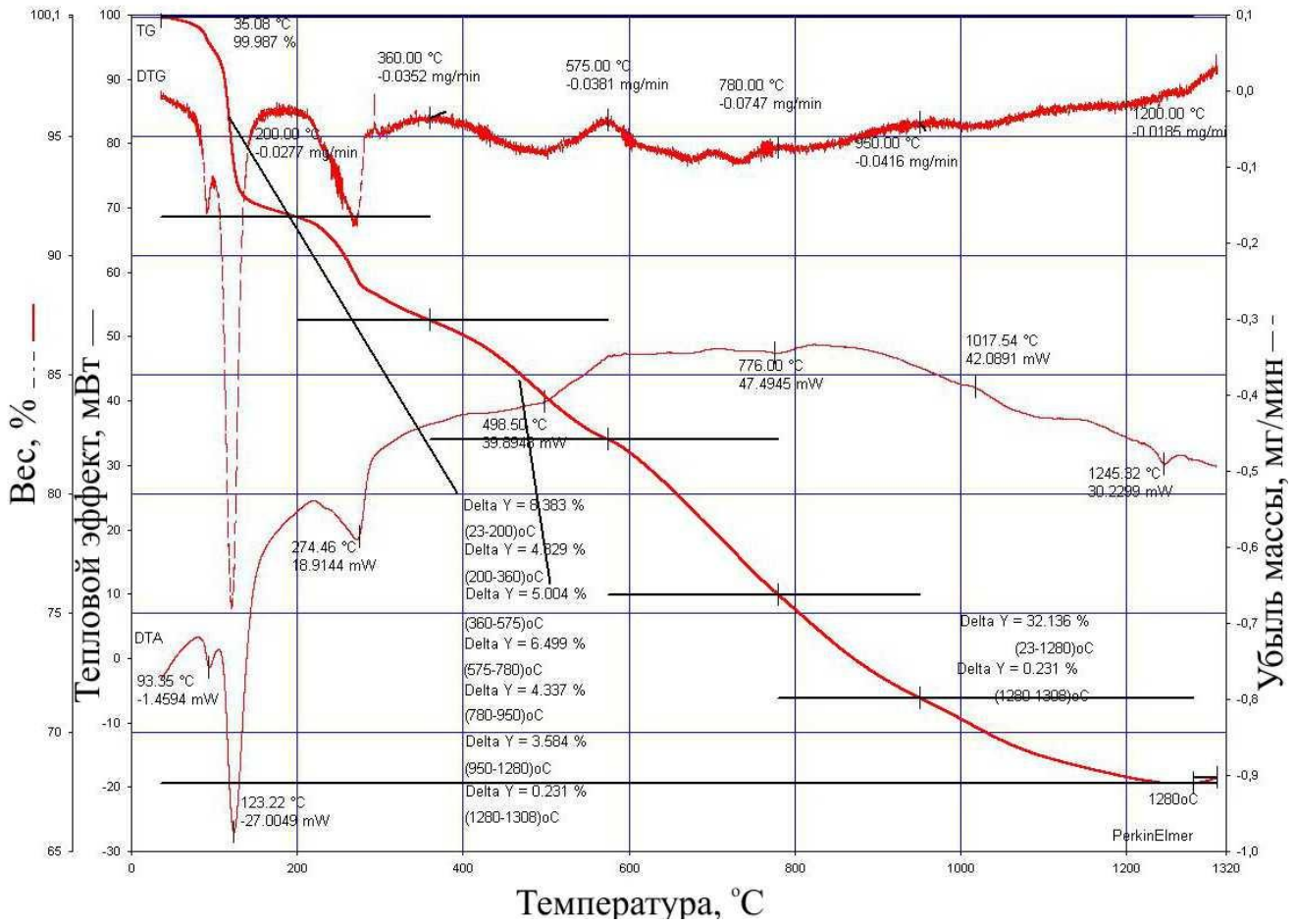


Рисунок 2.9 - Дифференциально-термический анализ пыли из группы циклонов

Крупность частиц пыли из группы циклонов: от 300 до 30мкм,

Сравнивая кривые ДТА на рисунке 2.8 и 2.9, можно отметить, что по качественным характеристикам термических эффектов графики мало отличимы, однако появляется новое соединение кальцит (по данным ТГ ~15%). По данным ТГ изменился только количественный состав остальных соединений. Так количество гидратированных соединений алюмоферритов увеличилось до 43%, соды до 26-27%.

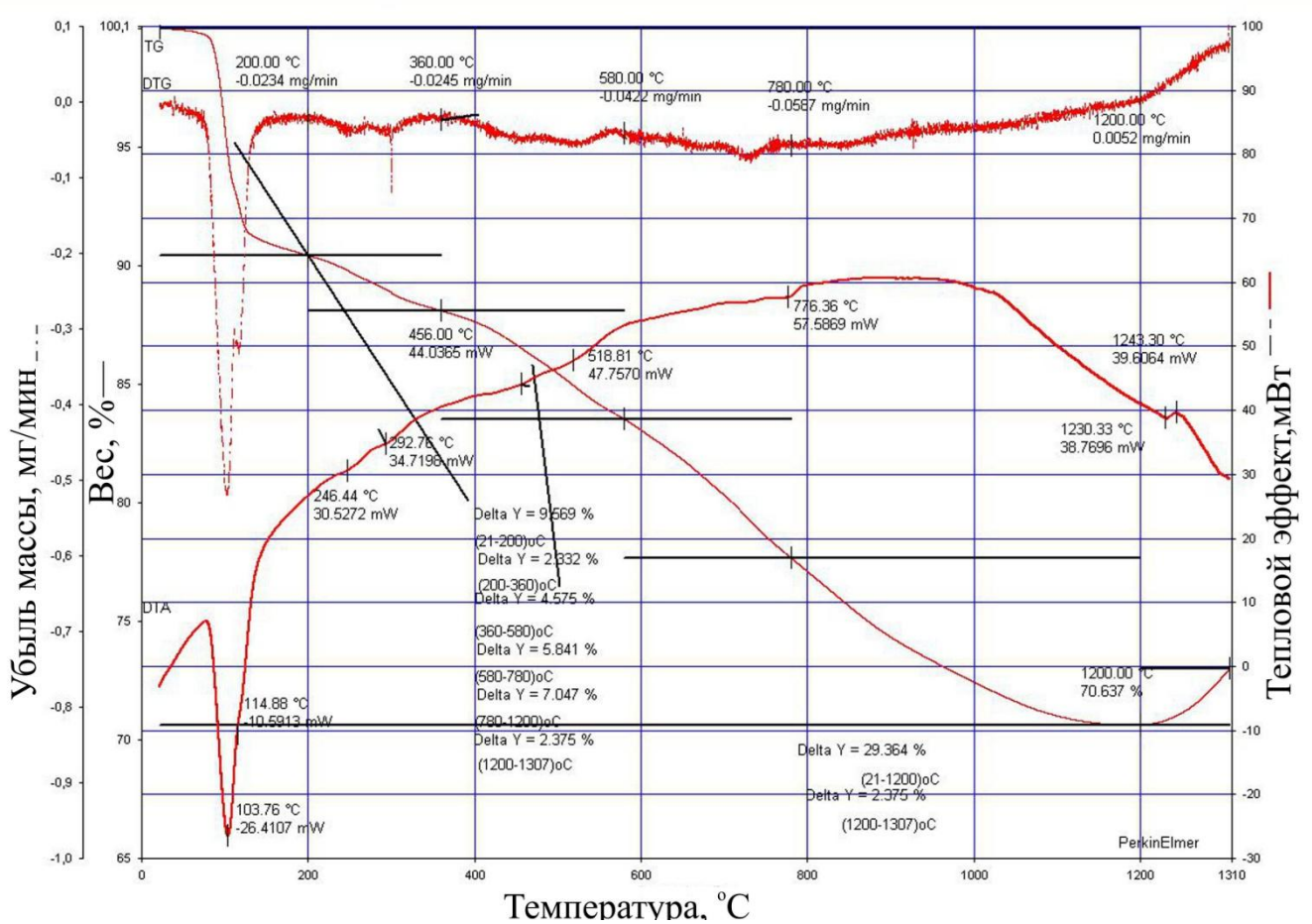


Рисунок 2.10 – Дифференциально-термический анализ пыли электрофильтров

Крупность частиц пыли электрофильтров: от 30 до 2мкм [63].

На кривой ДТА пыли электрофильтров видно, что характеристики кривой отличаются от предыдущих стадий очистки отходящих газов вращающихся печей спекания. Удаление физической влаги отмечено совершенно другой геометрией эндотермических пиков.

Появился более интенсивный эндотермический эффект при 103 ^{o}C, а характерный для соды при 114 ^{o}C уменьшился, что свидетельствует об убыли в пробе карбонатной составляющей, что согласуется с данными рентгенофазового анализа.

Появление эндотермических эффектов при 246 ^{o}C и 292 ^{o}C, а также при 456 ^{o}C и 518 ^{o}C, указывает на присутствие смеси карбонатов кальция и алюминия –

ГКАК (гидрокарбоалюминат кальция), о чем помимо этого свидетельствует эндотермический эффект при 776 ^{o}C. На это также указывает ступенчатое удаление структурированной воды в процентах: 21-200 ^{o}C – 9,6%, 200-360 ^{o}C – 2,3%, 360-580 ^{o}C – 5,8%, 580-780 ^{o}C – 7,1% [132].

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 ^{o}C – прибыль массы составила 2,4%, в отличие от предыдущих стадий: 0,1% - пылевая камера, 0,2% - группа циклонов.

Соответственно, щелочи в пыли электрофильтров больше, значит именно эта стадия газоочистки предпочтительней для дальнейших исследований. Как будет отмечено далее, это согласуется с усовершенствованием технологических параметров процесса спекания бокситовых шихт.

Исследование возвратной пыли электрофильтров двух и трех компонентных 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. Спектрометр предназначен для определения химического состава горных пород, руд и других объектов исследования.

Режим работы рентгеновской трубки с родиевым анодом 40 кв, 95 ма.

Кристалл- анализаторы: TAP (для Na, Mg), PET (Al, Si), Ge (P, S), LiF200 (для элементов от K до U).

В таблице 2.1 представлен количественный анализ ПЭФ двухкомпонентой шихты, для сравнения также показан химический состав спёка.

Таблица 2.1 – Химический состав пыли электрофильтров и спёка, полученных из двухкомпонентной и трехкомпонентной шихты

Элементы	ППП	Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	MgO	CaO	Fe_2O_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 2.1, 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 2.11).

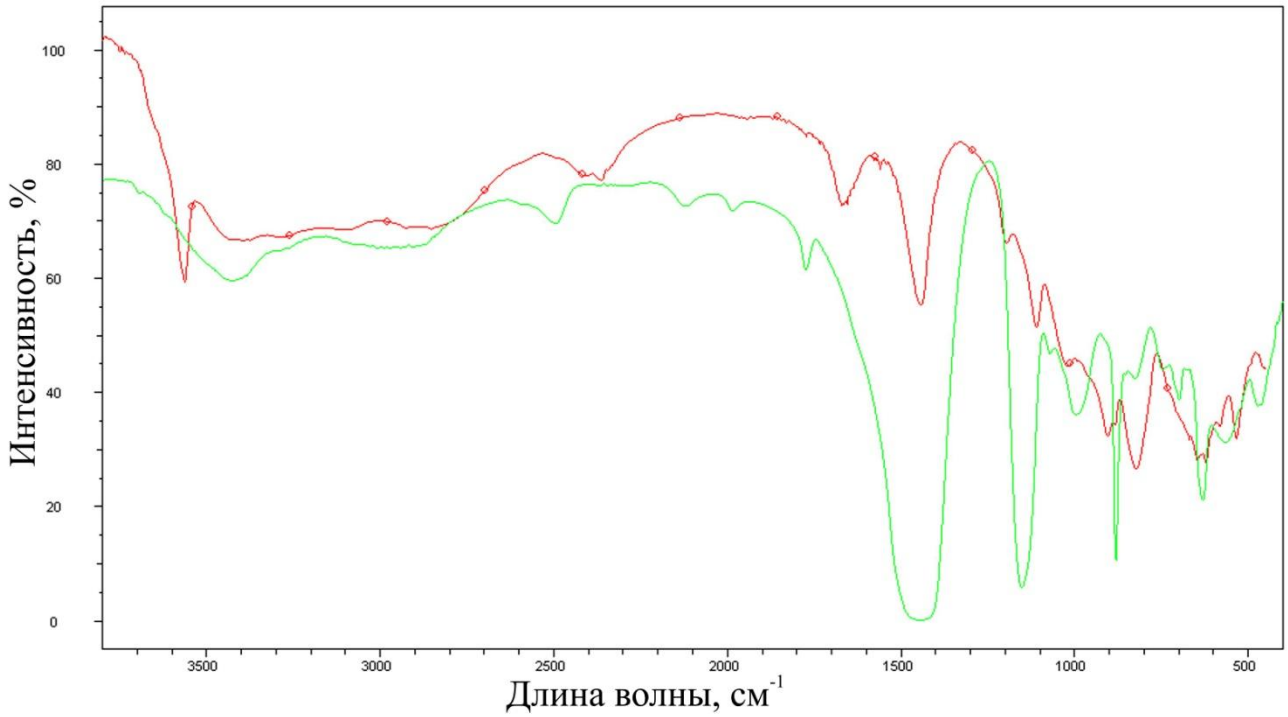


Рисунок 2.11 – ИК-спектрограммы спека (красный) и ПЭФ (зеленый) трехкомпонентной шихты

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

Так, область определения 450-800см$^{-1}$, отмечена рядом спектров поглощения различной природы (валентные и деформационные):

533,38 см$^{-1}$ – пик максимума спектра поглощения, свидетельствующего о деформационных колебаниях δO-Si-O связей в молекуле эгирина $Na_2O{\cdot}Fe_2O_3{\cdot}4SiO_2$.

580,64 см$^{-1}$ – пик, отвечающий деформационным колебаниям изолированных кремнекислородных тетраедров $[SiO_4]^{4-}$ в структуре эгирина.

620,19 и 646,23 см$^{-1}$ – пики, отвечающие валентным колебаниям связей νFe-O и νFe-O…H в молекулярной структуре соединений ГФН (гидроферрит натрия) и ГСФН (гидросиликоферрит натрия). Однако в данной области может происходить наложение спектров ГАН (гидроалюминатов натрия), что указывает на образование твердых растворов в структуре рассматриваемых соединений из-за присутствия шамозита.

Область определения 800-1300 см$^{-1}$ отмечена несколькими спектрами поглощения, соответствующими валентным колебаниям химических связей соединений:

822,74 см$^{-1}$ – пик, отвечающий валентным колебаниям связей νOH-Al-OH в структуре $[Al(OH)_4]^{4-}$ соединения ГАН. Смещение в высокочастотную (720 теоретич.) область указывает на присутствие катионов Na^+.

882,54 см$^{-1}$ – пик, указывающий на валентный характер колебаний связей νSi-O кислорода в соединениях ГФН и ГСФН.

903,76 см$^{-1}$ – пик, отвечающий νFe-O колебаниям связей в структуре ГФН и ГСФН.

1026,25 см$^{-1}$ – пик, отвечающий δNa-O-Al колебаниям связей кислорода в молекулярной структуре ГАН.

1112,10 см$^{-1}$ – пик максимума, который указывает на валентный характер колебаний $\nu[SiO_4]^{4-}$ связей изолированных тетраэдров в структуре $Na_2Ca_2Si_3O_9$ –

являющегося продуктом распада НКС (натриевокальциевого силиката) при температуре 1000-1200°C.

1153,57 и 1197,94см$^{-1}$ – максимумы спектров поглощения, отвечающие валентным колебаниям νSi-O связей в структуре Na_2SiO_3.

Область определения 1300-1800 см$^{-1}$ отмечена несколькими спектрами поглощения:

1440,04см$^{-1}$ – пик, отвечающий валентным колебаниям связей ν(CO) в ионе $[CO_3]^{2-}$ карбоната кальция.

1669,59см$^{-1}$ – пик, свидетельствующий о колебаниях δ(OH) связей в структуре ГАН. Смещение в высокочастотную область связано с образованием твердых растворов с ГФН.

1778,58см$^{-1}$ – пик, отвечающий ν(OCO) колебаниям связей кислорода в структуре карбоната кальция.

Область определения 1800-3000 см$^{-1}$ отмечена спектрами поглощения характерными для деформационных колебаний связей водорода в соединениях:

1953,16 см$^{-1}$ – колебания δH-O-H, характерные для диаспора.

2417,10 см$^{-1}$ – δH-O, характерные для NaOH.

2836,67 см$^{-1}$ – δH-O, характерные для диаспора.

Область определения 3000-3700 см$^{-1}$ отмечена рядом спектров, характерных для валентных колебаний воды и гидроксильных групп в соединениях:

3086,48 и 3284,00 см$^{-1}$ – пик, отвечающий ν(H2O) колебаниям связей в бемите.

3448,18 см$^{-1}$ – пик, отвечающий колебаниям связей гидроксильной группы в $Ca(OH)_2$ (образованного скорее всего на частицах карбоната кальция).

3562,96 см$^{-1}$ – пик, который отвечает колебаниям связей гидроксил-иона в структуре ГАН.

Предполагается, что 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 в любом случае. Кратность

пылевозврата электрофильтров самая большая из всех агрегатов системы пылеулавливания (батарейные циклоны, пылевая камера), в среднем по системе пылеулавливания равна 3-4, после чего пыль окончательно спечется.

При исследовании технологического процесса спекания глиноземных шихт, мы детально рассмотрели новый компонент – пыль электрофильтров (ПЭФ). Было 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. Соответственно, удаляется и часть щелочей (23-25г/м^3) в виде карбонатов. Так как отходящие газы движутся на большой скорости (3 м/с, ПТО УАЗа), то потери щелочи в виде карбонатов весьма значительны.

Большое значение кратности возврата пыли означает значительные потери вторичного тепла. Процент от общей массы пылевозврата, приходящийся на ПЭФ, составляет до 15%. Учитывая эти данные, снижение тепловой мощности печи составляет приблизительно 180 кВт/ч [63].

Для дальнейшего изучения пыли электрофильтров мы выщелачивали двух и трех компонентную пыль в дистиллированной воде при температуре 90°С в нормальных условиях с целью определения качественного и количественного состава твердой фазы. В таблице 2.2 представлен РФА шламов ПЭФ после выщелачивания.

Таблица 2.2 – Результаты РФА шламов ПЭФ 2-х и 3-х компонентных шихт

Эл-ты	ППП	Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	MgO	CaO	Fe_2O_3	TiO_2	S
2комп	18,3	39,76	3,06	1,70	0,18	0,80	2,73	30,18	2,73	0,23
3комп	18,8	37,00	5,46	1,58	0,40	0,80	6,55	26,91	2,13	0,13

Как можно увидеть по данным таблицы, большая часть щелочи и небольшая часть алюминия перешли в раствор. Следует отметить, что при выщелачивании 2-х компонентной пыли электрофильтров в воде при 90 ^{o}C кремневый модуль шлама увеличивается почти в два раза. Для выяснения качественного минерального состава проведены исследования полученных шламов методом ДТА и ТГ (Дифференциального и термогравиметрического термического анализа).

Исследования проводились на дериватографе DIAMOND TG/DTA для одновременного термогравиметрического и дифференциального термического анализа (рисунок 2.12 и 2.13). Определяемый показатель: тепловая характеристика вещества при равномерном нагреве от 25 до 1150°C, изменение массы по интересующим температурным интервалам.

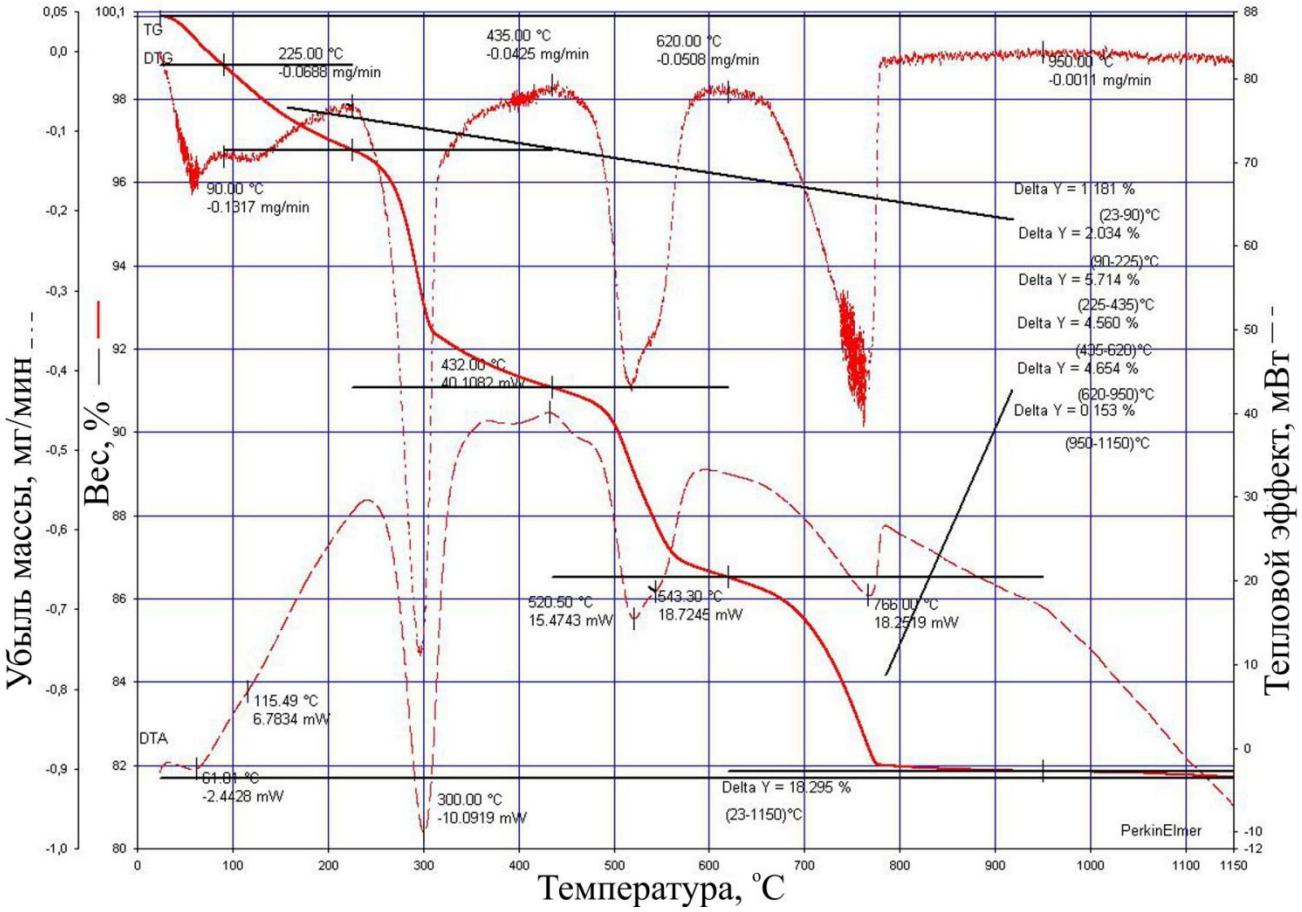


Рисунок 2.12 – Результаты ДТА шлама двухкомпонентной пыли

На кривой ДТА на Рисунке 2.12 имеется эндотермический пик при 225°С, соответствующий потере физической влаги в количестве 3,2%. Эндотермический пик при 300 °С – обезвоживание гетита γ-FeOOH (до 57% от массы навески). Двойной пик эндотермического эффекта при 518 °С указывает на наличие бемита и диаспора в количестве 31%. И небольшой эндотермический пик при 766,00 °С характерен для кальцита (11% $CaCO_3$).

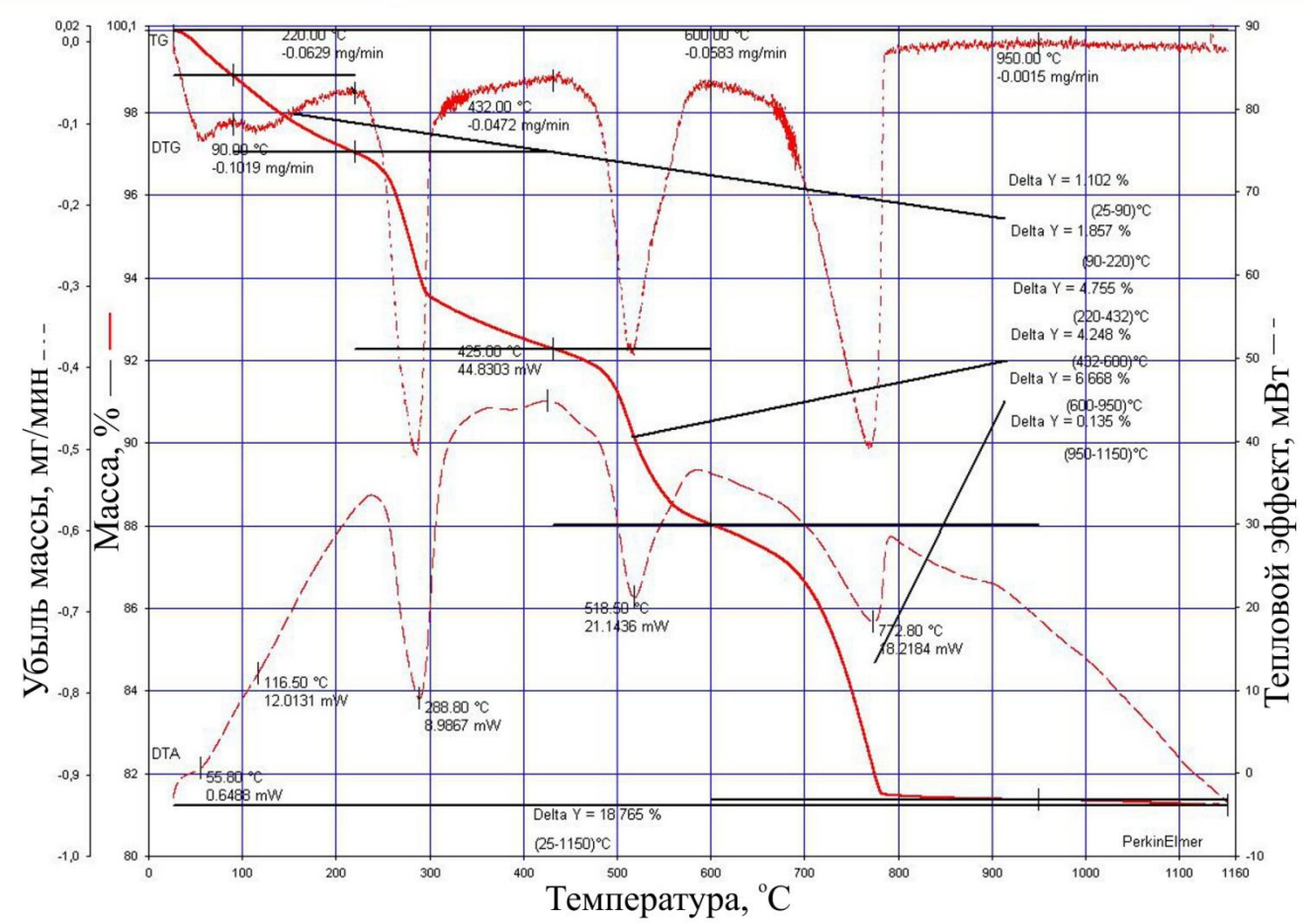


Рисунок 2.13 – Результаты ДТА шлама трехкомпонентной пыли

На рисунке 2.13 ситуация аналогична предыдущему образцу.

На кривой ДТА имеется эндотермический пик при 220 °C, отвечающий потере физической влаги в количестве 3%. Эндотермический пик при 290 °C – обезвоживание гетита γ-FeOOH (до 48% от массы навески). Двойной пик эндотермического эффекта при 520 – 543 °C указывает на наличие бемита и диаспора в количестве 29%. И небольшой эндотермический пик при 766,00 °C характерен для кальцита (15% $CaCO_3$).

Таким образом, получается, что в шламе остается еще достаточно глинозема, который можно попробовать извлечь в раствор.

Далее исследования проводились методом выщелачивания с оборотным щелочно-алюминатным раствором при температурах 90 °C при нормальных

условиях и 240 ^{o}C в автоклаве под давлением. Данные РФА отображены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – РФА шламов ПЭФ 2-х и 3-х компонентных шихт, полученных после выщелачивания в оборотном щелочно-алюминатном растворе

Эл-ты	ППП	Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	MgO	CaO	Fe_2O_3	TiO_2	S
2комп 90°C	14,00	36,26	3,91	1,94	0,27	0,82	4,39	34,74	3,06	0,34
3комп 90 ^{o}C	13,80	38,19	5,52	1,94	0,33	0,82	7,68	28,91	2,34	0,40
2комп 240°C	8,30	12,44	9,05	6,25	0,23	0,76	16,48	41,00	4,23	1,04
3комп 240°C	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°C, при прочих равных условиях, в количественном составе изменений проб ПЭФ двух и трех компонентных шихт почти не произошло. Аналогичная картина наблюдается и на кривых ДТА (рисунок 2.14 и 2.15)

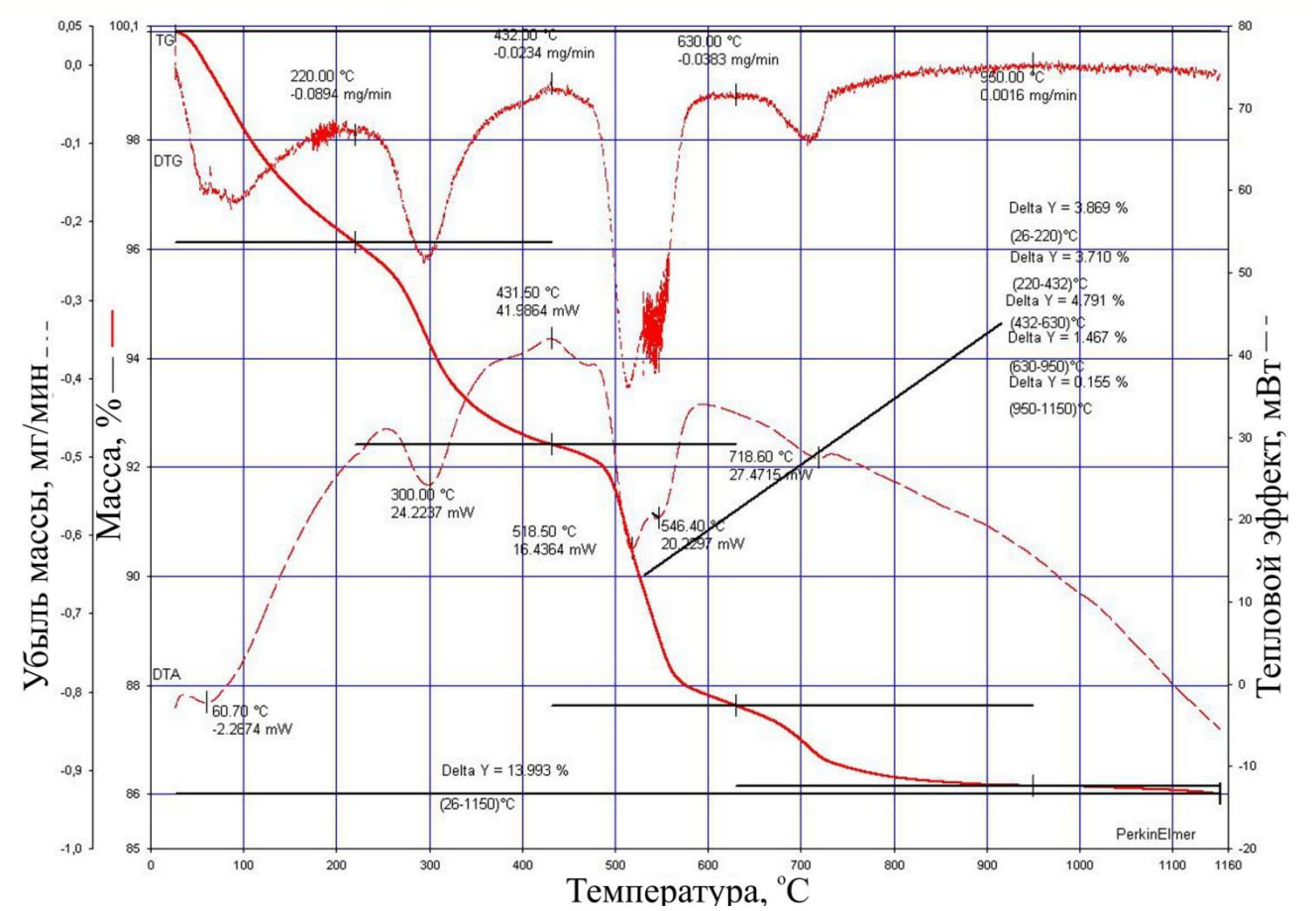


Рисунок 2.14 – Результаты ДТА шлама двухкомпонентной пыли, полученного в оборотном растворе при 90°С

На кривой ДТА на рисунке 2.14 имеется эндотермический пик при 220 °С, отвечающий потере физической влаги в количестве 3,9%. Эндотермический пик при 300 °С – обезвоживание гетита γ-FeOOH (до 37% от массы навески). Двойной пик эндотермического эффекта при 518-546 °С указывает на наличие бемита и диаспора в количестве 32%. Небольшой эндотермический пик при 718,60 °С характерен для кальцита (3-4 % $CaCO_3$). На рисунке 2.15 ситуация аналогична предыдущей.

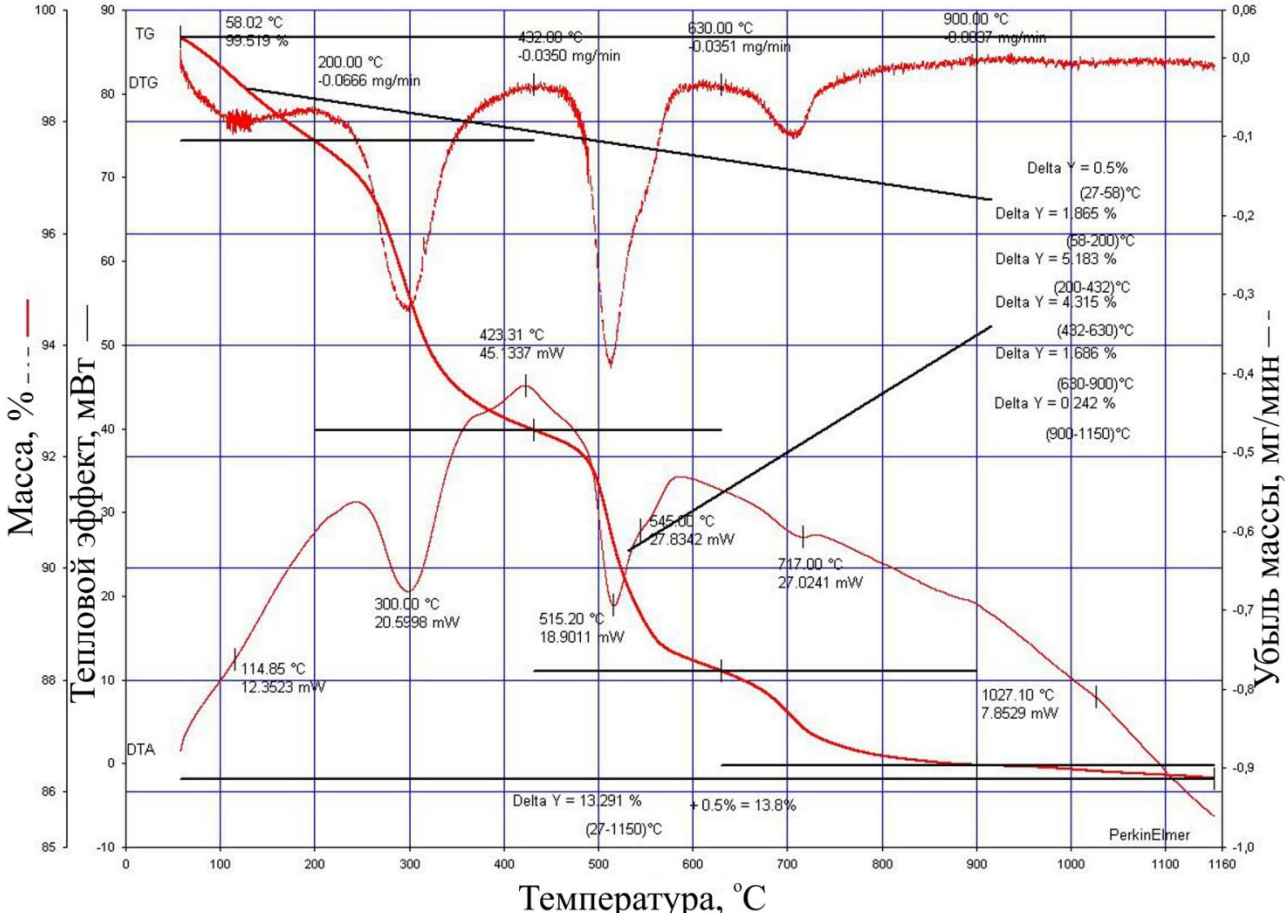


Рисунок 2.15 – Результаты ДТА шлама трехкомпонентной пыли, полученного в оборотном растворе при 90°С

Те же эффекты, что и в предыдущем образце физической влаги 200 °С – 2,4%, до 52 % гетита, диаспора (520-543 °С) около 29%, кальцита 4%.

По результату можно предположить, что особых изменений не произошло. Однако при рассмотрении дериватограмм полученных при анализе образцов, полученных после выщелачивания в автоклаве, мы видим, что картина меняется коренным образом (Рисунок 2.16 и 2.17).

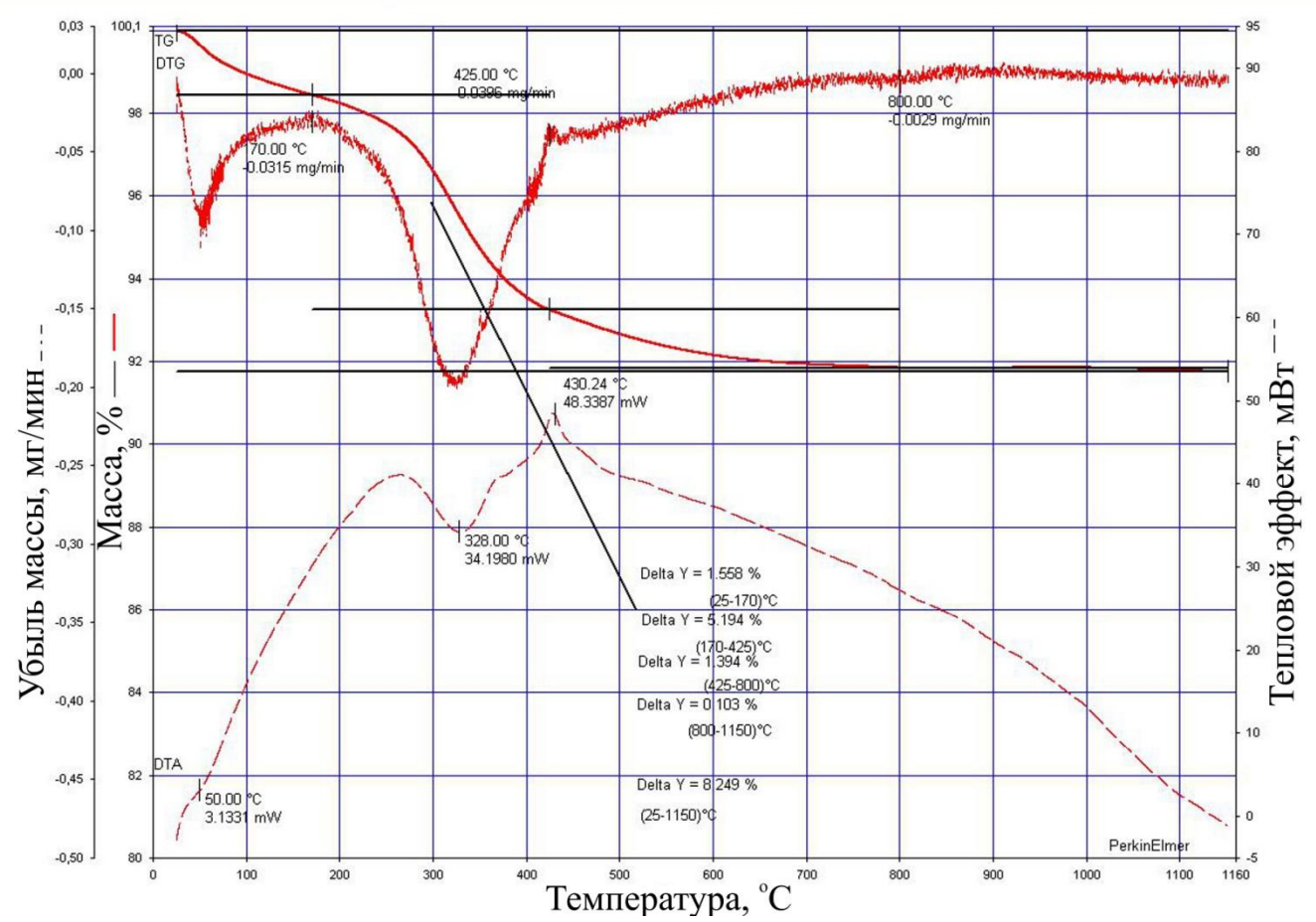


Рисунок 2.16 – Результаты ДТА шлама двухкомпонентной пыли, полученного в оборотном растворе при 240°С

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

На графике 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 – 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:

$3CaO\cdot(0.7Al_2O_3+0.3Fe_2O_3)\cdot SiO_2\cdot nH_2O$. Остальное вещество гематит, который является термоинертным соединением.

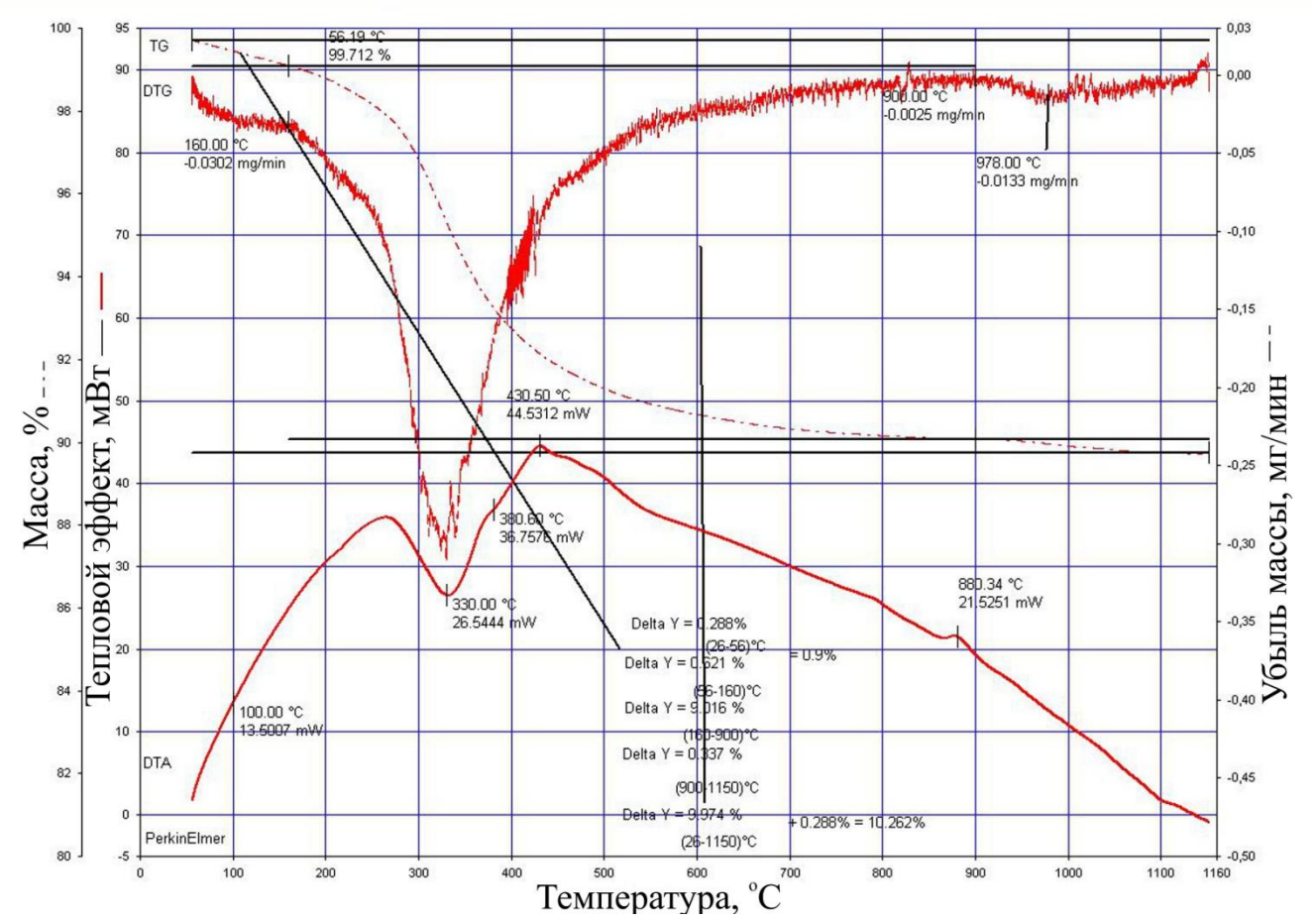


Рисунок 2.17 – Результаты ДТА шлама трехкомпонентной пыли, полученного в оборотном растворе при 240 °C

На дериватограмме изображены те же эффекты, что и на предыдущем образце. Физическая влага всего 0,9% (до 160 °C). ГАСН – 9,0%, экзотермический пик при 430,50 °C 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 °C, который относится к началу полиморфных превращений в ГАСН [63].

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.

Убрав из системы пылевозврата пыль электрофильтров, можно снизить нагрузку на электрофильтр и увеличить КПД печи спекания. Снизятся теплопотери, газораспределительные решетки скрубберов мокрой очистки не будут зарастать содовым кеком, не создавая, тем самым, затруднений при удалении отходящих газов. Утилизация пыли в ветви Байера позволит сэкономить некоторое количество кальцинированной соды, которая расходуется на компенсацию потерь щелочи в общем цикле производства.

2.2 Выводы по главе

1. Показано, что пыль спекательных печей является балластом и дополнительным источником потерь щелочи. При этом если вывести пыль электрофильтров из системы пылевозврата, то можно сэкономить до 180 кВт·ч.
2. Результаты ИК-спектроскопии пылей спекательного передела показали, что валентные и деформационные колебания химических связей пыли электрофильтров соответствуют следующим минеральным соединениям: $3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}nCO_2{\cdot}11H_2O$ (гидрокарбоалюминат кальция), $2Na_2O{\cdot}2SiO_2{\cdot}2H_2O$ (натриевый гидросиликат), AlOOH (бёмит или диаспор) в зависимости от спекаемого боксита, $CaCO_3$ (кальцит или арогонит), а так же $Na_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}3H_2O$.
3. Рентгенофазовый анализ подтвердил наличие характерных межплоскостных расстояний в составе пыли электрофильтров для алюминатов и ферритов натрия. Также выявлена в составе пыли фаза гидроксида натрия.
4. Методами рентгенофазового и дифференциально-термического анализа выявлено, что содержание каустической щелочи в пылях спекательных печей

увеличивается по мере уменьшения размеров частицы. Так наибольшее количество каустической щелочи обнаружено в пылях электрофильтров.

5. Впервые показано появление в пыли электрофильтров новой фазы – гидрокарбоалюмината натрия.
6. Обнаружено, что химический состав 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.

   Незавершенность процесса спекания ПЭФ подтверждается ее выщелачиванием в воде, так как при этом большая часть глинозема концентрируется в шламе.
7. Доказано, что при выщелачивании пыли электрофильтров при 240 ^{o}C в оборотном алюминатном растворе в шламе появляются алюможелезистые гидрогранаты. Это подтверждает принципиальную возможность использования пыли электрофильтров для уменьшения потерь каустической щелочи и глинозема при выщелачивании бокситов.

Глава 3. Влияние добавки пыли электрофильтров печей спекания на совместное выщелачивание бокситов и спеков

Известно, что для максимального перевода в раствор $A1_2O_3$ из бокситового сырья необходимо, во-первых, подобрать температуру выщелачивания боксита в щелочном растворе [134-137] в соответствии с химической активностью глиноземсодержащего минерала. Во-вторых, важным параметром является скорость вскрытия бокситового сырья, которая зависит от концентрации каустической щелочи ($Na_2O_к$) и времени обработки боксита. Для сравнения экспериментальных данных с технологией выщелачивания, принятой на уральских заводах, лабораторные опыты проводили с бокситом Тимана (СТБР), обожженным известняком, заводским двухкомпонентным спеком, пылью электрофильтров ветвей спекания УАЗа и БАЗа.

3.1 Изучение совместного выщелачивания бокситов, спеков и пылей электрофильтров в цикле Байера

В мировой практике наиболее перспективный подход к оптимизации цикла Байера основан на применении процесса высокотемпературного выщелачивания бокситов [134-138]. Повышение температуры до 260–280 °С вместо принятых на сегодня 230–235 °С обеспечивает:

– резкое снижение теплоэнергетических затрат благодаря возможности максимально сблизить концентрации оборотного 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 3.1 приведен химический состав использованных компонентов.

Таблица 3.1 – Исходный химический состав использованных компонентов (боксит СТБР, спек и ПЭФ-УАЗ)

Компоненты	**Содержание, мас. %**							**ППП**	**μ_{Si}**
	Al_2O_3	**$Fe_2O_{3общ}$**	**SiO_2**	**CaO**	**SO_3**	**Na_2O**	**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	–
Пыль электрофильтров	25,50	12,20	2,49	2,49	3,99	28,30	1,29	24,78	–

В опытах использовали заводской оборотный раствор ($Na_2O_к$ = 315,1 г/дм^3; $A1_2O_3$ = 142,1 г/дм^3; каустический модуль раствора ($\alpha_к$) = 3,65), помещаемый 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, содержание CaO – 2% от массы боксита, с изменением времени выщелачивания от 30 до 90 мин. Параметры экспериментов представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Химический состав компонентов и параметры процесса

Номер пробы	**Состав шихты (боксит СТБР + спек + ПЭФ)**	**$T_{выщ}$, °С**	**$C_{Na_2O_к}$, г/дм^3**	**$t_{выщ}$, мин**
1	**СТБР + 2% CaO (свидетель)**	**220**	**315**	**90**
2	СТБР + 5%спек + 2%CaO			
3	СТБР + 10%спек + 2%CaO			
4	СТБР + 20%спек + 2%CaO			
5	**СТБР + 2% CaO (свидетель)**	**240**	**280**	**90**
6	СТБР + 5%спек + 2%CaO			
7	СТБР + 10%спек + 2%CaO			
8	СТБР + 20%спек + 2%CaO			
9	**СТБР + 2% CaO (свидетель)**	**260**	**250**	**60**
10	СТБР + 5%спек + 2%CaO			
11	СТБР + 10%спек + 2%CaO			
12	СТБР + 20%спек + 2%CaO			
13	**СТБР + 2% CaO (свидетель)**	**240**	**280**	**90**
14	СТБР + 5% ПЭФ + 2%CaO			
15	СТБР + 10% ПЭФ + 2%CaO			
16	СТБР + 20% ПЭФ + 2%CaO			

Данные химического анализа (таблица 3.3) согласуются с ранее проведенными экспериментами и полученными в работах [120,121], в которых сквозное извлечение в раствор глинозема составило: для шихты боксит СТБР + двухкомпонентный спек, в среднем при температуре 232°С – 87,53%, для шихты боксит СТБР + трехкомпонентный спек, в среднем при температуре 232°С – 88,51%.

Таблица 3.3 – Химический состав красных шламов (%)
и степень извлечения глинозема в раствор

Номер пробы	**Al_2O_3**	**Fe_2O_3**	**SiO_2**	**Na_2O**	**ηAl_2O_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

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 $Na_2O_к$. По результатам видно, что одновременное снижение концентрации реагента и повышение температуры процесса приводит к увеличению степени извлечения глинозема. Уменьшение времени выщелачивания,

при прочих равных условиях, также положительно влияет на степень извлечения $A1_2O_3$ в раствор.

Низкое содержание Na_2O в пробах красных шламов (6,5–4,5%) свидетельствует о снижении потерь щелочи вследствие протекания вторичных реакций.

Пробы шламов, полученные после совместного выщелачивания боксита с пылью электрофильтров, в сравнении с экспериментами по совместному выщелачиванию боксита со спеком несколько хуже, что указывает на различный вещественный состав ПЭФ и спеков. Однако совместное выщелачивание боксита со спеком и пылью электрофильтров показало результаты, идентичные выщелачиванию боксита с одним только спеком.

В подтверждение данных количественного анализа проведены качественные исследования проб методами ИК-спектроскопии и ДТА (дифференциального термического анализа) красных шламов (рисунок 3.1-3.4). Эти исследования провели для того, чтобы показать, во-первых, положительное влияние дополнительной добавки оксида кальция и совместного выщелачивания бокситов Тимана и трёхкомпонентных спеков БАЗа; во-вторых, показать структурное подобие шламов, полученных при различных условиях и различных видах ПЭФ (двух- и трёхкомпонентные), особенно в сравнении с пробами, полученными при стандартном выщелачивании боксита СТБР в щелочно-алюминатном оборотном растворе.

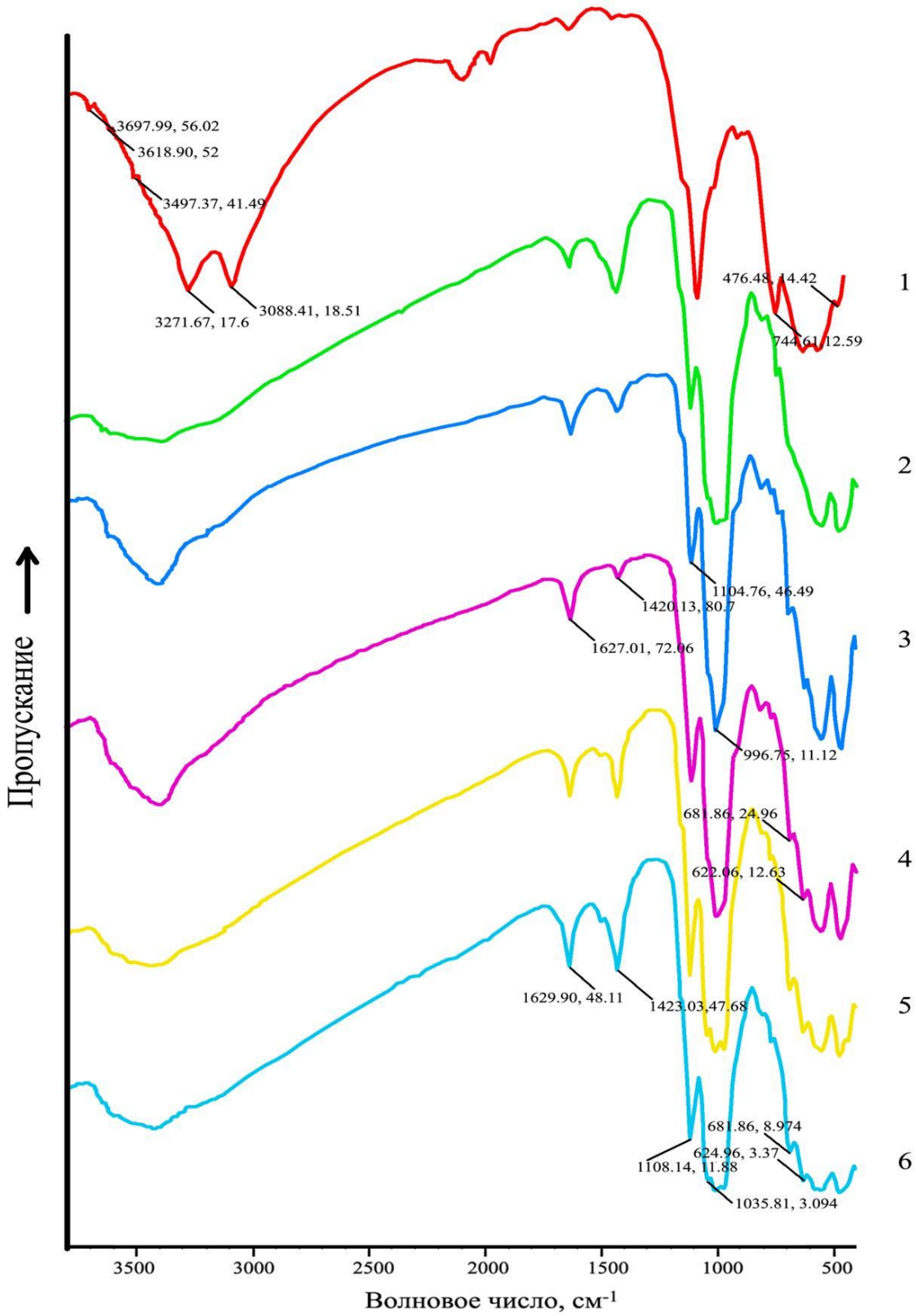


Рисунок 3.1 – ИК-спектрограммы красных шламов: **1** – боксит СТБР; **2** – СТБР + 2%CaO (свидетель); **3** – СТБР+ 6,7% трехкомпонентной ПЭФ; **4** – СТБР + 22% трехкомпонентного спека; **5** – СТБР + 10% двухкомпонентного спека + 2% CaO; **6** – СТБР + 10% двухкомпонентной ПЭФ + 2% CaO

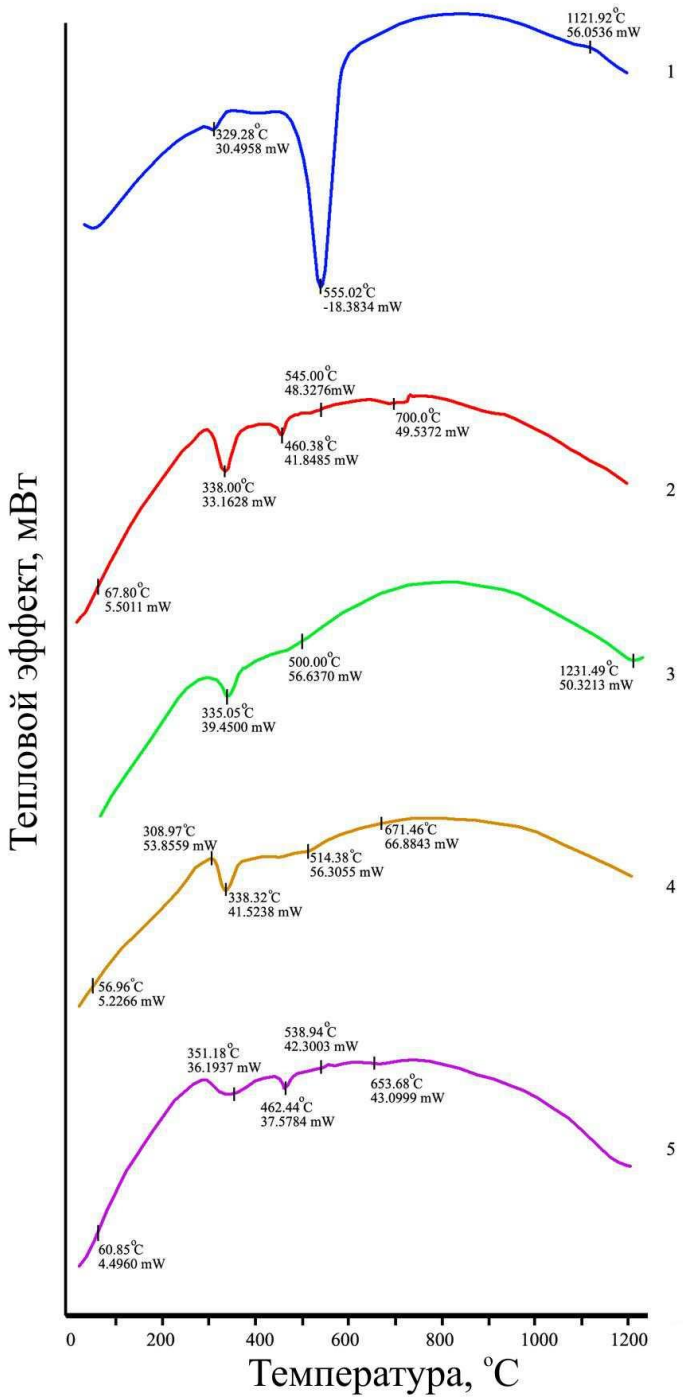


Рисунок 3.2 – Дифференциально-термический анализ красных шламов: *1* – боксит СТБР; *2* – СТБР + 2%CaO (свидетель); *3* – СТБР + 22% трехкомпонентного спека; *4* – СТБР + 6,7% трехкомпонентной ПЭФ; *5* – СТБР+20% трехкомпонентного спека + 2% CaO

Как показано выше, в основу экспериментов положена ранее исследованная [120,121] и подтвержденная закономерность выщелачивания алюминатных спеков

в концентрированных щелочно-алюминатных растворах. При этом кальций, находящийся в спеке в виде двухкальциевого силиката, в процессе совместного выщелачивания бокситов по способу Байера по своему действию является аналогом извести.

Объясняется это тем, что в условиях автоклавного выщелачивания в концентрированных щелочно-алюминатных растворах из компонентов спека образуются малоглиноземистые соединения кремния типа алюмо-железистых гидрогранатов с изоморфным замещением Al^{3+} на Fe^{3+} [131,139,140]. Примерный химический состав этих соединений отвечает формуле: $3CaO\cdot(0,7Al_2O_3 + 0,3Fe_2O_3)\cdot SiO_2\cdot nH_2O$. Наличие этих соединений в пробах красного шлама объясняется переходом в концентрированный раствор из спека активных компонентов, содержащих Fe^{3+} и Ca^{2+}.

Анализируя данные спектров поглощения 3-6 (Рисунок 3.1), можно определить две характеристические полосы с максимумами 624,96см$^{-1}$ и 681,86см$^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям Fe-O , согласно справочным данным [137]. Эти спектры приписываются валентным колебаниям связей железо-кислородных тетраэдров $Fe^{3+}O_4$, входящих в структуру алюмо-железистых гидрогранатов (АЖГГ). Спектров поглощения в этой области нет в ИК-спекрограммах основных соединений красного шлама (ГАСН, трехкальциевый алюмосиликат, АГГ). В спектрах исходного боксита подобных полос также не наблюдается. Однако в спектрах поглощения №2-свидетеля в указанной выше области частот имеются два нечетких максимума.

Наличие соединений АЖГГ в свидетеле подтверждается данными ДТА (№2, рисунок 3.2). 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 3.2.

Анализируя термограммы образцов (Рисунок 3.2) 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 ^{o}C – обезвоживание гидроксидов железа (гетит), находящихся в боксите согласно их генезису, эндотермический эффект при 555,02 ^{o}C свидетельствует процессу обезвоживания бемита.

Вторая диаграмма соответствует пробе свидетеля красного шлама, представленной в таблице 3.3 (№5) температура выщелачивания 240°C и концентрации реагента 280 г/л по $Na_2O_к$. Эндотермический эффект при температуре 338,0 ^{o}C соответствует обезвоживанию фазы ГАСН- типа канкринит.

Эндотермический эффект при 460,38 ^{o}C указывает на появление в структуре красного шлама нового соединения – алюмо-железистого гидрограната, что обусловлено введением дополнительной навески кальция и наличием в боксите минералов, имеющих в составе растворимый Fe^{3+} (шамозит в растворимой форме) [131].

Известно, что в шамозитах алюминий находится в четверной AlO_4 и шестерной координации AlO_6. Соотношением этих двух модификаций алюминия, по всей видимости, определяется поведение алюминия в цикле Байра. При преобладании шестерной координации шамозиты инертны к щелочам. Таким образом, в данной партии боксита шамозит находится в активной форме, поэтому из шамозитов в раствор переходит железо в активной форме, что подтверждает выявленные ранее закономерности [121,136,140].

Эндотермический пик 545,00 ^{o}C указывает на полиморфные превращения в структуре ГАСН. Также можно наблюдать небольшой экзотермический эффект в районе 650,00 ^{o}C, указывающий на сульфатную составляющую ГАСН, что согласуется с данными ИК-спектрометрии в виде спектра поглощения с четким максимумом 1108,14 см$^{-1}$ (Рисунок 3.1 - №2).

Однако, исследуя термограмму красного шлама №5, можно указать на то, что фаза АЖГГ имеет четкие очертания, как и на термограмме №2. Дополнительно можно отметить, что пики, обладающие ярко выраженной экзотермической

природой (на графике 3.1 - №5), имеют эндотермические очертания, приписываемые минеральному соединению гидрогранат [139]. Данная информация указывает на увеличение содержания в шламе соединения АЖГГ. Это подтверждается количественным анализом пробы №2 (SiO_2 - 12,76%, CaO-3,96%). Дериватограмма №5: SiO_2 - 14,29%, CaO - 6,83%. При этом содержание щелочи в пробах особо не отличается: №2 - Na_2O=4,10% и №5 - Na_2O=4,32%, что также указывает на увеличение содержания АЖГГ.

Аналогично было исследовано воздействие на процесс образования малоглиноземистых соединений повышенной температуры при совместном выщелачивании «Боксит + спек + CaO» и «Боксит + пыль электрофильтров + CaO». При помощи ИК-спектроскопии и ДТА (дифференциального термического анализа) Рисунок 3.3 и Рисунок 3.4.

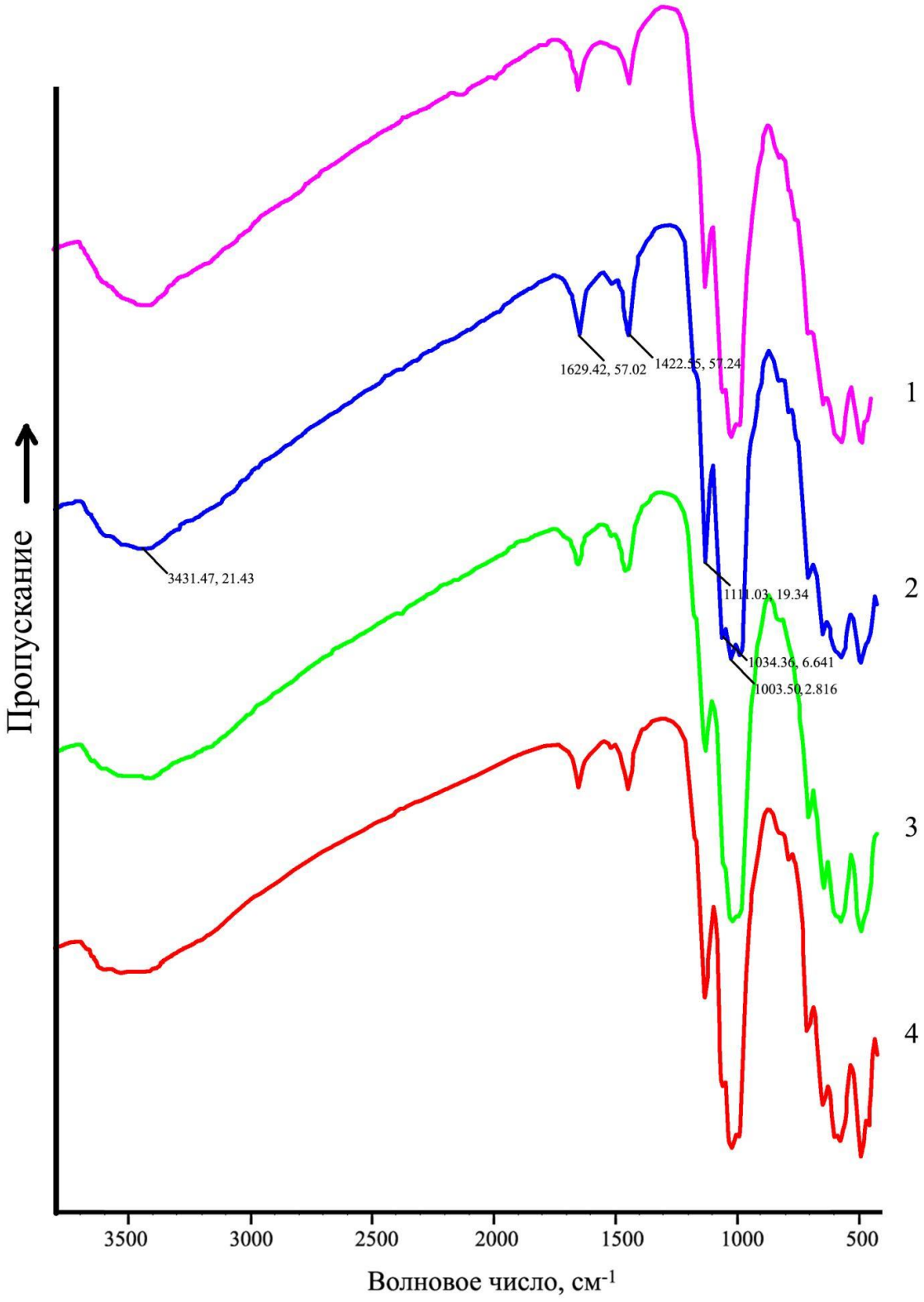


Рисунок 3.3 – ИК-спектрограммы красных шламов: **1** – СТБР + 2%CaO (**232°C**), **2** – СТБР + 20% 3-х компонентный спек + 2% CaO (**232°C**), **3** – СТБР + 20% 3-х компонентный спек + 2% CaO (**260°C**), **4** – СТБР + 20% 3-х компонентный спек + 2% CaO (**280°C**)

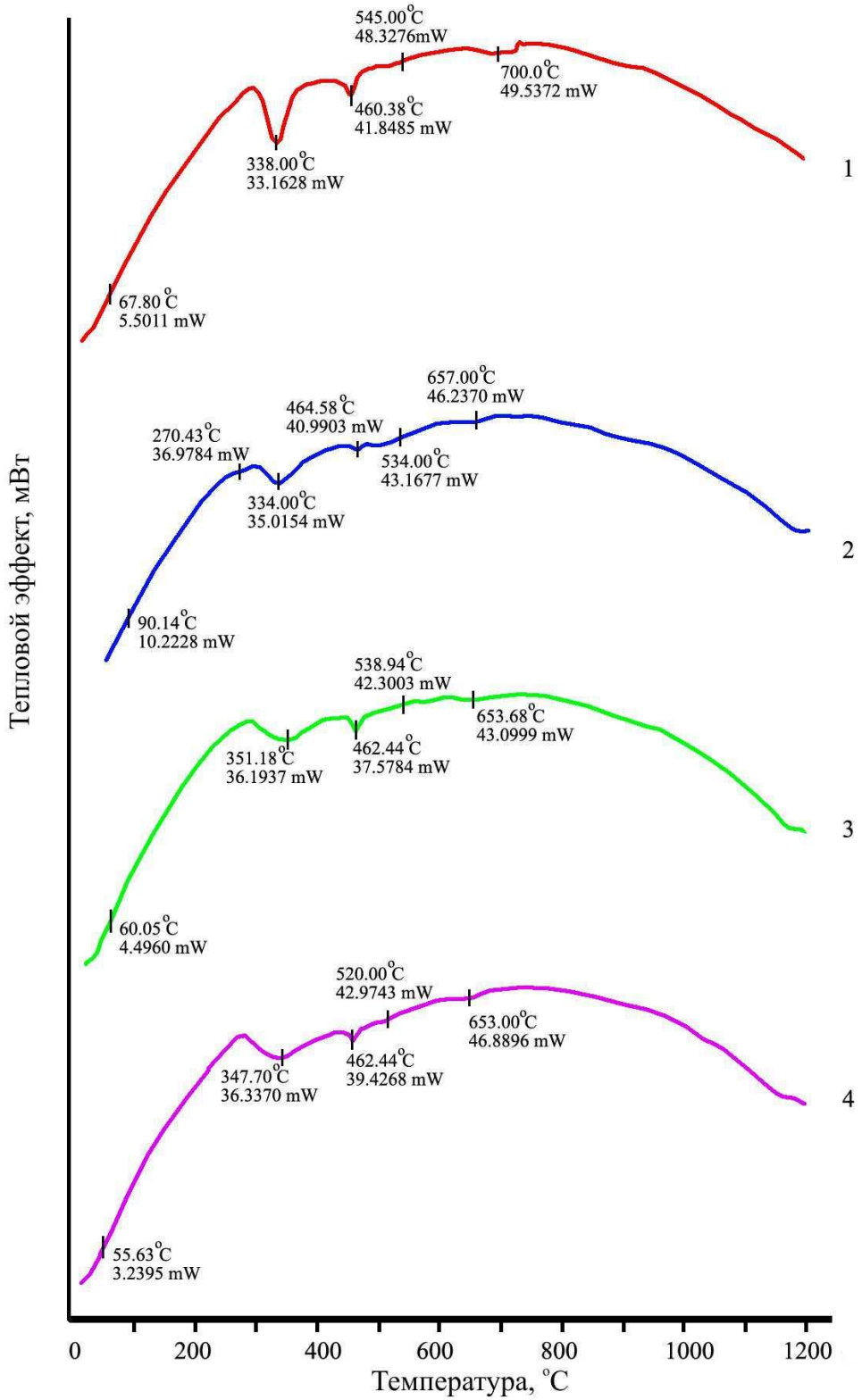


Рисунок 3.4 – Дифференциально-термический анализ красных шламов: **1** – СТБР + 2% CaO (**232°C**), **2** – СТБР + 20% 3-х компонентный спек + 2% CaO (**232°C**), **3** – СТБР + 20% 3-х компонентный спек + 2%CaO (**260°C**), **4** – СТБР + 20% 3-х компонентный спек + 2% CaO (**280°C**)

Результаты предоставлены для проб шламов после совместного выщелачивания боксита СТБР и спеков трех компонентой шихты, с учетом описанных выше экспериментов везде в сравнении с показанными выше пробами шлама №2 (Рисунок 3.1, 3.2).

Сравнивая данные спектров поглощения 1-4 (Рисунок 3.3), также наблюдаются две характеристические полосы с максимумами 624,96 $см^{-1}$ и 681,86 $см^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям Fe-O, связей железо-кислородных тетраэдров $Fe^{3+}O_4$, входящих в структуру алюможелезистых гидрогранатов.

Расщепление в спектре №2 полосы ортосиликат-иона $[SiO]^{4-}$ в районе 1000-900 $см^{-1}$ косвенно указывает на присутствие в красных шламах АЖГГ, что согласуется с данными ДТА (Рисунок 3.4). Однако усиление спектров поглощения в зависимости от температуры и исчезновение спектра поглощения с максимумом 1034,36 $см^{-1}$ у кривых № 3 и № 4 (температуры 260 и 280°C, соответственно) косвенно указывает на перестройку химических связей ГАСН. Это также согласуется с данными ДТА (Рисунок 3.4).

Анализируя термограммы образцов (Рисунок 3.4) и сопоставляя с данными Ик-спектрометрии, можно наблюдать термоэффекты, соответствующие следующим минеральным соединениям:

Первая диаграмма аналогична термограмме №2 на рисунке 3.2, рассмотренной ранее, как и термограмма №3 – термограмме № 5 рисунка 3.2.

Четвертая термограмма идентична третьей. Эндотермический эффект при температуре 338,0 ^{o}C, 334,0 ^{o}C, 351,18 ^{o}C и 347,70 ^{o}C соответствует обезвоживанию соединения ГАСН типа канкринит. Однако, как можно убедиться из сопоставления термограмм, максимум становится не четким. Данный факт указывает на количественную убыль фазы ГАСНа. Это подтверждается данными ДТГ (дифференциального термогравиметрического анализа), согласно которому количество соединения ГАСН убывает с приближенно ~25% в свидетеле №1 до ~21% на термограмме №4.

Эндотермический эффект при 460,38 – 464,58°С указывает на появление в структуре красного шлама соединения алюможелезистый гидрогранат, образование которого обусловлено замедлением гидролиза феррита натрия в щелочно-алюминатных растворах, присутствием активного оксида кальция в шихте и разложением двухкальциевого силиката при выщелачивании спека, а также повышением температуры выщелачивания [120,121,136,140].

Анализируя данные качественных методов, мы пришли к выводу, что термическое разложение, деформационное и валентное колебание химических связей соединений, входящих в состав красных шламов, указывают на присутствие минеральных соединений типа алюмо-железистых гидрогранатов (АЖГГ). Таким образом, подтвердились высказанные ранее предположения.

Установлено, что при совместной переработке в цикле Байера спеков УАЗ, БАЗ и ПЭФ совместно с бокситом месторождений Среднего Тимана (СТБР) позволяет увеличить извлечение глинозема в раствор. Показано положительное воздействие высоких температур на качественные характеристики процесса совместного выщелачивания бокситов Тимана со спеком и ПЭФ. Следовательно, пыль электрофильтров можно использовать как дополнительный компонент для совместного выщелачивания с бокситом.

Убрав из системы пылевозврата пыль электрофильтров, можно снизить нагрузку на электрофильтр и увеличить КПД печи спекания, так как степень пылевозврата в этих аппаратах самая высокая в системе пылеулавливания. Снизятся теплопотери, газораспределительные решетки скрубберов мокрой очистки не будут зарастать содовым кеком, не создавая тем самым затруднений при удалении отходящих газов. Утилизация пыли в ветви Байера позволит сэкономить некоторое количество кальцинированной соды, которая расходуется на компенсацию потерь щелочи в общем цикле производства.

Подтверждена возможность снижения концентраций щелочно-алюминатных растворов при высоких температурах при совместном выщелачивании бокситов и спеков, а также возможность снижения времени выщелачивания.

3.2 Влияние пыли электрофильтров на процесс сгущения красных шламов

На отстаивание и уплотнение красного шлама после переработки бокситов на глинозем в первую очередь влияют минералогический состав боксита, крупность частиц шламов, условия выщелачивания боксита и другие. Для ускорения сгущения и фильтрации пульп применяются добавки способствующие укрупнению агрегаций шлама [5].

Особенно велико влияние на отстаивание шлама различных видов гидратированной окиси железа в боксите. Гетит, гидрогетит, лимонит и др. при процессе спекания полностью дегидратируется с образованием тонкодисперсной безводной окиси железа и легко растворимых в воде соединений феррита натрия.

Этот процесс обратим почти для всех минералов железа, которые после выщелачивания спёков и длительного обескремнивания переходят в гидрофильную форму Fe_2O_3. Такой шлам может набухать, после чего он плохо отстаивается и уплотняется.

До недавнего времени добавкой, оказывающей положительное влияние на отстаивание и сгущение красного шлама, являлось ржаная мука. Установлено [5], что отдельные частицы красного шлама обладают положительным зарядом. Под влиянием крахмала, находящегося в ржаной муке, частицы шлама мгновенно теряют свой заряд и становятся электронейтральными.

В данный момент используются различные, но, тем не менее, дорогостоящие синтетические флокулирующие добавки, такие как CYTEC HX -300.

Исследуя возможности разрешения проблем ветвей спекания Уральских заводов, мы обратили внимание на образование большого количества пыли в процессе получения спёкового агломерата, которая является балластом снижающим КПД печи и процесса в целом.

Исследование возвратной пыли электрофильтров двух и трех компонентных шихт печей спекания уральских заводов на качественный и количественный

состав методами ИК–спектроскопии и рентгенодифрактометрии, а также рентгено-спектрального флуоресцентного анализа. В таблице 3.4 представлен количественный анализ ПЭФ двух- и трехкомпонентной шихты.

Таблица 3.4 – Количественный химический состав спека и возвратной пыли

Элементы	ППП	Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	MgO	CaO	Fe_2O_3
Двух комп., %	24,78	25,50	2,49	28,30	0,44	0,10	2,49	12,20
Трех комп., %	23,40	25,00	3,70	23,90	0,32	0,30	6,90	10,40

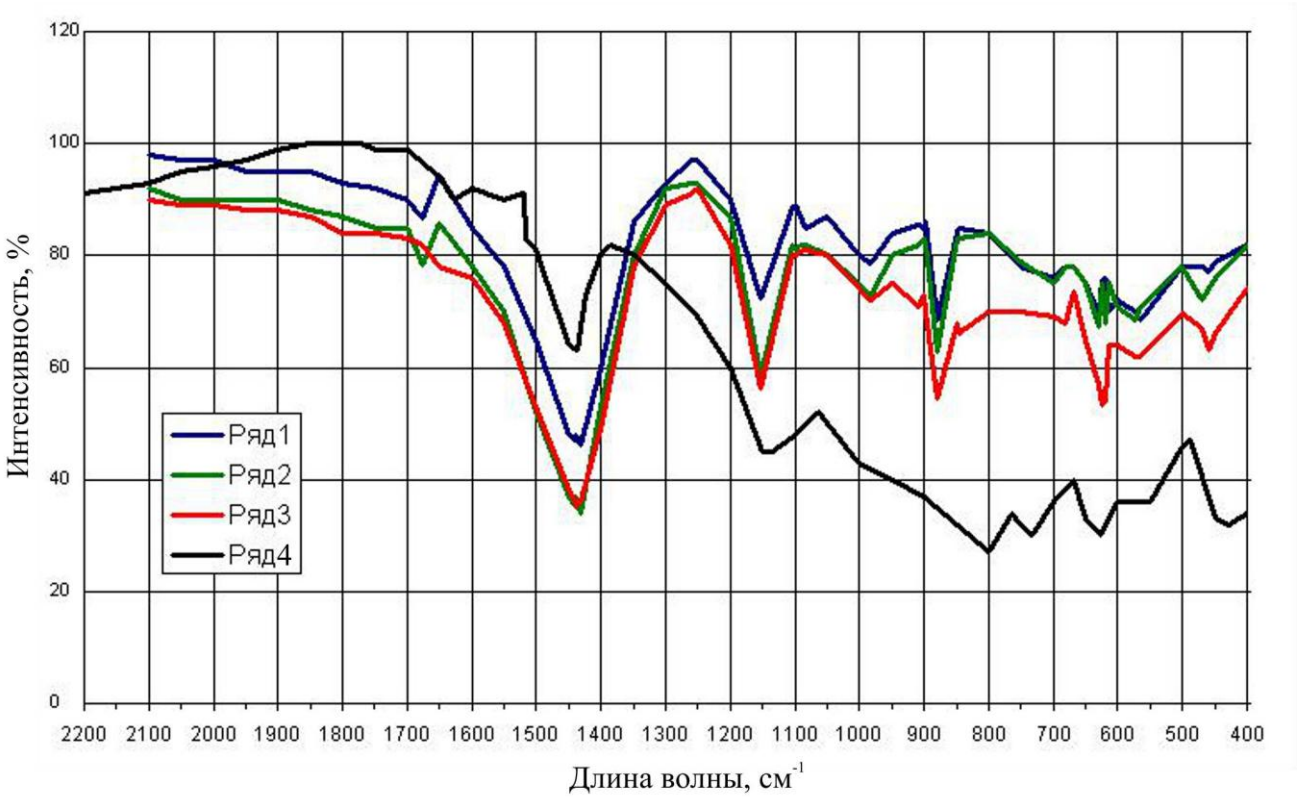


Рисунок 3.5 – ИК-спектрограммы возвратной пыли и спёка: 1 – пыль электрофильтра двух компонентная, 2 – трехкомпонентная пыль, 3 – смесь

бокситов Тиман + СУБР 50/50 двух компонентная эл-фильтр, 4 – спёк двухкомпонентной шихты.

Данные ИК-спектроскопии показали (Рисунок 3.5), что валентные и деформационные колебания химических связей пыли электрофильтров соответствуют следующим минеральным соединениям:

Валентные колебания υ-CO соответствуют $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot nCO_2 \cdot 11H_2O$ (гидрокарбоалюминат кальция) 1430-1440 $см^{-1}$, так же на этом пике отмечены колебания δ – OH 1645 $см^{-1}$, δ Na-O-Si – $2Na_2O \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ (натриевый гидросиликат) с максимумом 1100-1000$см^{-1}$, AlOOH (бёмит или диаспор) в зависимости от спекаемого боксита 1145 – 1152$см^{-1}$, $CaCO_3$ 880$см^{-1}$ (кальцит или арогонит), а так же $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ – 630$см^{-1}$, 525-580$см^{-1}$ [130], рентгеноструктурный анализ подтвердил наличие в составе возвратной пыли алюминатов натрия (2.56Å), $Na_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot (1\text{-}2)H_2O$, n = 0÷0,25 460-470 $см^{-1}$, соответственно гидроалюминат натрия и гидроферрит натрия [131].

На рисунке 3,5 показано три разновидности пыли, в зависимости от состава спекаемой шихты: 1 – двухкомпонентная пыль боксит Тимана (СТБР); 2 – трехкомпонентная пыль боксит СУБР; 3 – двухкомпонентная пыль СТБР/СУБР = 50/50. Как можно увидеть на спектрограммах, почти все максимумы спектров поглощения имеют одинаковые частотные характеристики.

При всей универсальности состава пыли особый интерес вызвало минеральное соединение ГКАК (Гидрокарбоалюминат кальция), образующийся в результате взаимодействия кальцита с каустической составляющей содо-алюминатных растворов [141], которыми являются бокситовые шихты отделений спекания Уральских заводов. Данное предположение возникло в результате ознакомления с работами, которые были направлены на исследования в области производства глинозёма из Кольских нефелиновых руд [130,142]. В связи с этим нас заинтересовал обжиговый способ получения ГКАК [130]. Условия получения и

образования схожи с условиями, происходящими в зоне сушки и кальцинации вращающейся печи спекания бокситов и коррекционных бассейнах сырой шихты.

Попадание минерала в систему газоочистки связано с пылеуносом и конструктивными особенностями передела. Рентгеноструктурный анализ показал, что в пыли обнаружено соединение $CaAl_2(CO)_32(OH)_43H_2O$ (2.09Å, 6.13Å), что также подтверждает данные ИК-спектроскопии. Если сравнить кривые ИК - спектрограмм пыли электрофильтров и спёка, то на диаграмме спёка наблюдается ярко выраженный пик в области 1425-1440см$^{-1}$, что соответствует образованию твердых растворов алюмината кальция [143], подтверждая возможность обнаружения в этой области ГКАК.

Учитывая сказанное, возникло предположение о возможных коагулирующих-флокулирующих свойствах данного полупродукта отделения спекания. Опираясь на полученные данные, было принято решение провести серию экспериментов по применению ПЭФ в лабораторных условиях при сгущении красного шлама отделения спекания ОАО «УАЗ СУАЛ» в качестве коагулирующей-флоккулирующей добавки.

Красный шлам отделения спекания ОАО «УАЗ СУАЛ» был взят после стадии сгущения и репульпирован в соотношении Ж:Т = 2,5, разделен на два лабораторных стакана. В один из стаканов была добавлена произвольная навеска возвратной пыли, репульпированная в соотношении Ж:Т=2,5 в дистиллированной воде с учетом того, что ПЭФ состоит на ≈50% (практические данные) из легкорастворимых соединений. Эксперименты проводились при t=95°C в лабораторном термостате, по аналогии с системой пятикратной промывки красных шламов. В результате проведенных экспериментов получены следующие результаты:

При добавлении в лабораторный стакан репульприированной навески ПЭФ чистый слив был получен при первой стадии промывки красного шлама (рисунок 3.6).

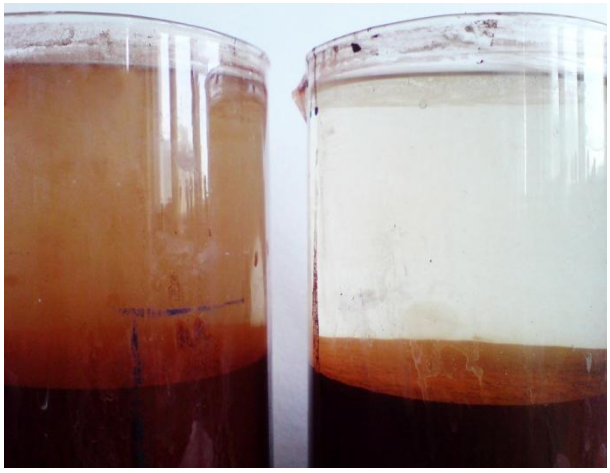


Рисунок 3.6 – Сливы после первой стадии промывки красного шлама

В лабораторном стакане с красным шламом без добавки навески ПЭФ слив был мутным, с явным наличием мелкодисперсных частиц. Скорость осаждения основного количества твёрдой фазы красного шлама при первой стадии промывки была одинаковой.

Механизм взаимодействия мелкодисперсных частиц красного шлама отделения спекания с частицами ПЭФ заключается, предположительно, в первую очередь в поверхностных свойствах частиц пыли, благодаря которым осуществляется физическая сорбция коллоидных частиц шлама.

Пыль проходит до попадания в электрофильтр достаточную термообработку (от 700 до 220 ^{o}C), частички приобретают определенную поверхностную энергию, обуславливающую агрегацию, которая только усиливается из-за наличия в составе пыли легко растворимых соединений. Как следствие увеличивается удельная поверхность частиц.

Наличие в составе ПЭ такого универсального минерального соединения, как ГКАК (гидрокарбоалюминат кальция, ИК - спектр 1430- 1440 см$^{-1}$), возможности которого описаны в работах [130,142], и могут быть рассмотрены как коагулирующие.

Однако данная технология работает только со шламами отделения спекания. Попытка применения вышеописанной технологии к операции сгущения красных шламов ветви гидрохимии в лабораторных условиях к положительным результатам

не привела, это объясняется другим вещественным составом красных шламов ветви Байера.

Исходя из этого, предложена технологическая схема введения ПЭФ, минуя холодный конец печи спекания напрямую в технологический цикл ветви Байера.

Учитывая универсальные возможности гидрокарбоалюмината кальция (ГКАК) и положительные результаты выщелачивания пыли дистиллятом, предлагается смешивать пыль с пароконденсатом в мешалке, с последующей отправкой полученной пульпы в отделение сгущения на первую стадию с целью реализации коагулирующих-флокулирующих свойств ГКАК, а также возврата в процесс полезных растворимых соединений и щелочей с промводой.

Далее возникло предположение дозировать возвратную пыль электрофильтров напрямую в мешалку с оборотным раствором, для дальнейшего направления получившегося кека в отделение размола ветви Байера.

Для подтверждения были проведены лабораторные исследования с бокситом Тимана, известняком, возвратной пылью (ПЭФ) ветви спекания двух компонентных шихт. В качестве реагента использовался заводской оборотный раствор ($Na_2O_к$ =315,1 г/л; $A1_2O_з$=142,1 г/л; $\alpha_к$ =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 пыли ЭФ, дозируемой в количестве 30% от веса боксита, при концентрации оборотного раствора по $Na_2O_к$: 315, 280, 250 г/л. Проведено сгущение и промывка красного шлама по аналогии с промышленной схемой с дозировкой флокулянта CYTEC HX -300 из расчета 400 г/т шлама. Проба-свидетель: боксит СТБР + 2% CaO, выщелоченная в стандартных условиях с заводским раствором.

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 3.7, 3.8, 3.9, 3.10. На стадии сгущения скорость осаждения шламов 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.

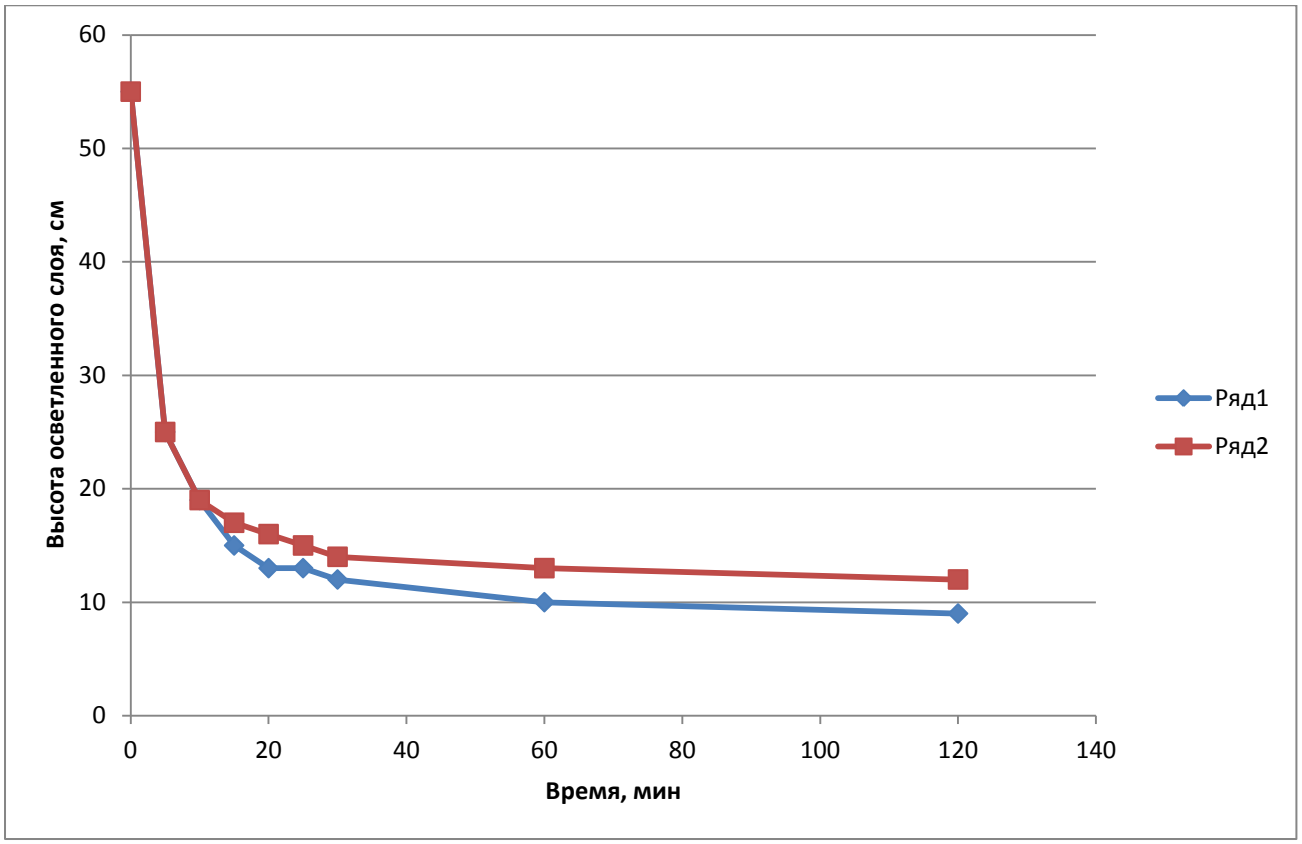


Рисунок 3.7 – Результаты экспериментов по сгущению красного шлама после выщелачивания боксита: Ряд 1- Шлам после стандартного выщелачивания, Ряд 2- Шлам после совместного выщелачивания боксита и ПЭФ

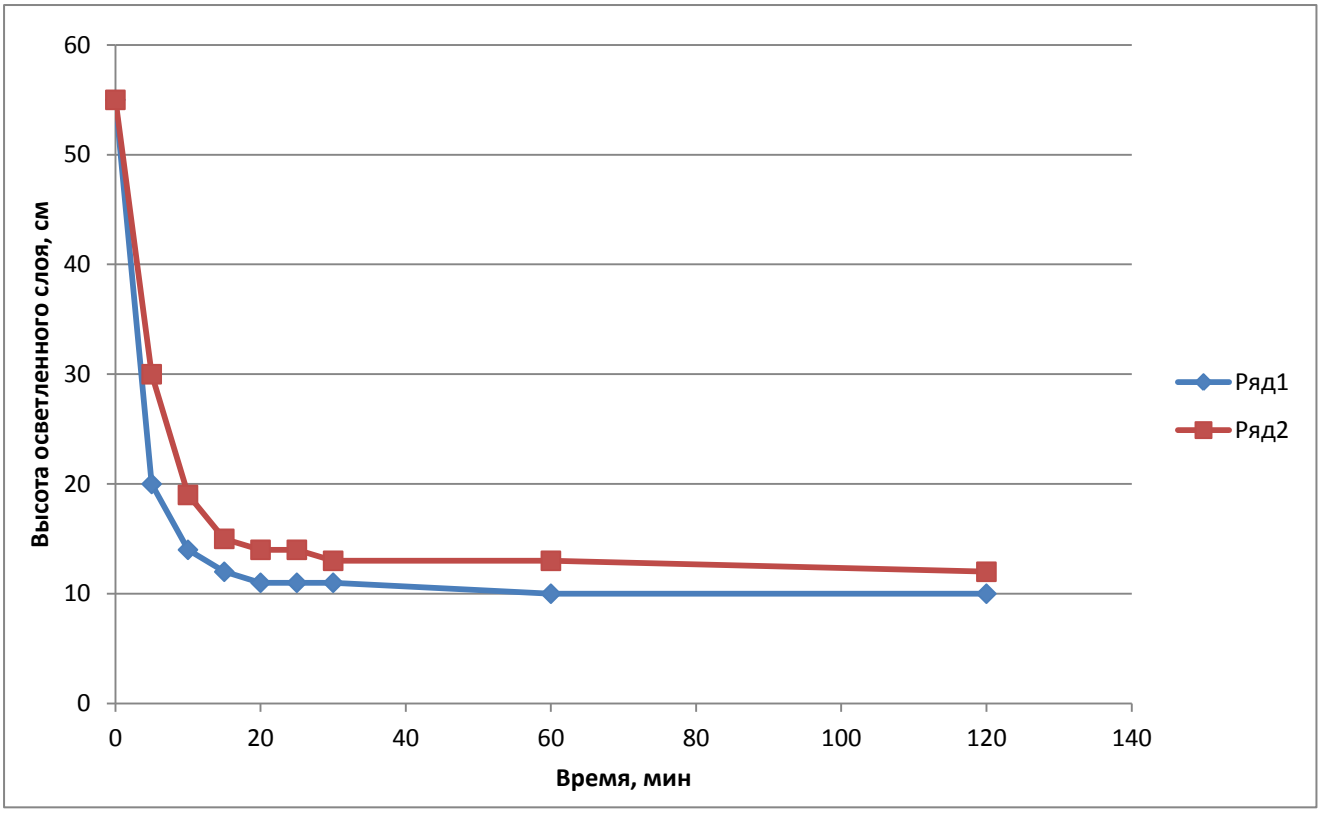


Рисунок 3.8 – Результаты экспериментов по сгущению красного шлама после первой стадии промывки: Ряд 1- Шлам после стандартного выщелачивания, 2- Шлам после совместного выщелачивания боксита и ПЭФ

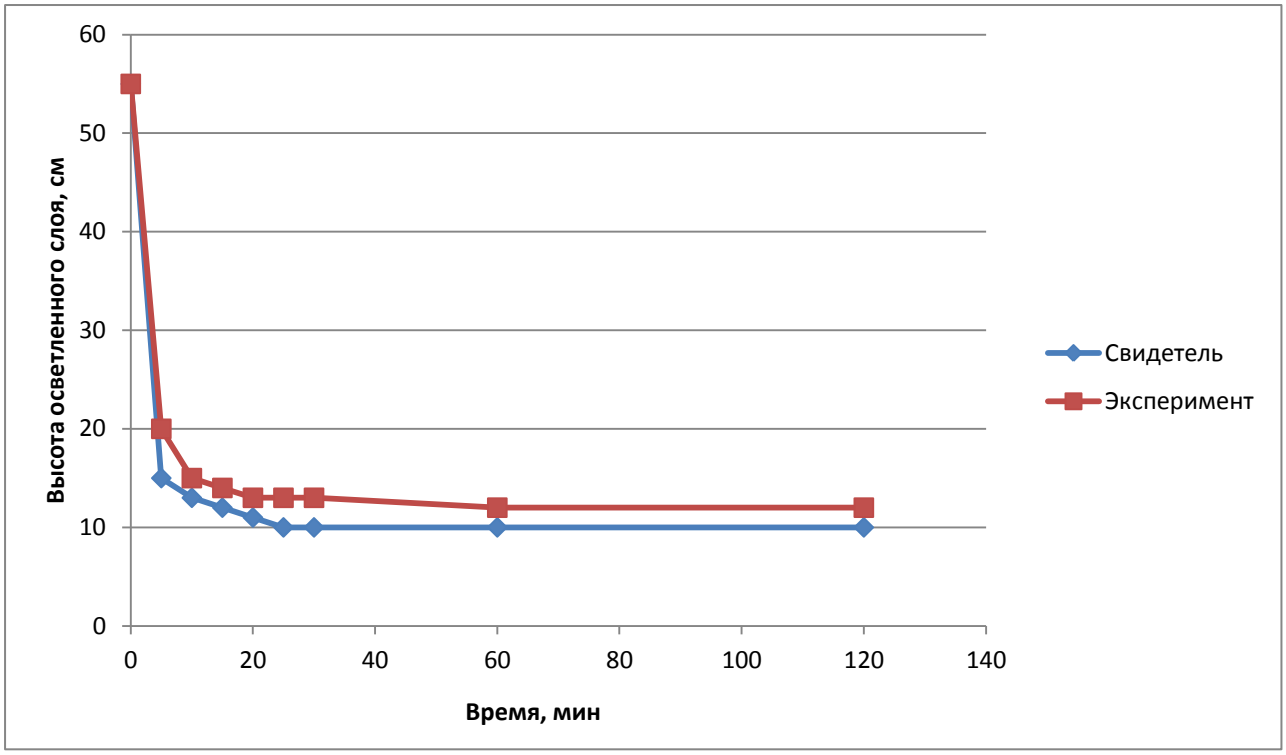


Рисунок 3.9 – Результаты экспериментов по сгущению красного шлама после второй стадии промывки: Свидетель – Шлам после стандартного выщелачивания, Эксперимент – Шлам после совместного выщелачивания боксита и ПЭФ

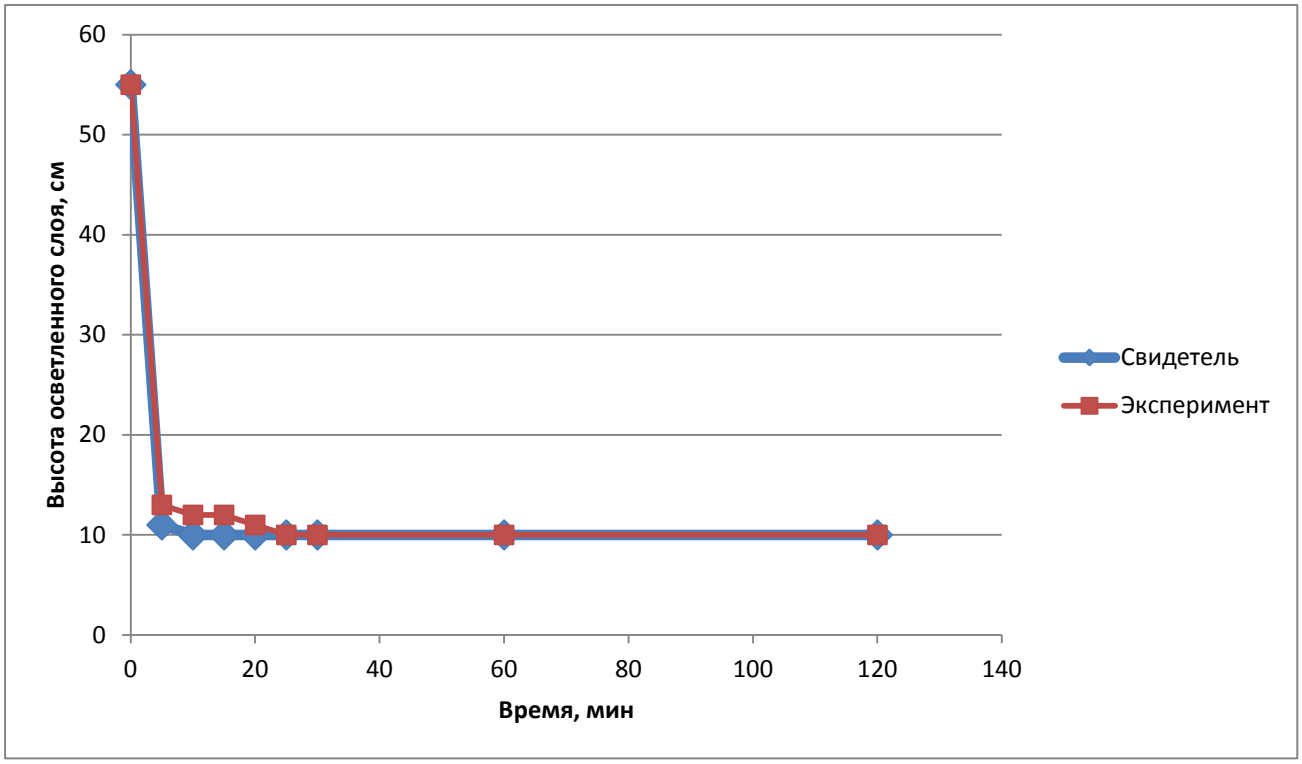


Рисунок 3.10 – Результаты экспериментов по сгущению красного шлама после третьей стадии промывки: Свидетель – Шлам после стандартного выщелачивания, Эксперимент – Шлам после совместного выщелачивания боксита и ПЭФ

В результате, влияние навески пыли электрофильтров на седиментационные свойства красных шламов после выщелачивания бокситов обнаруживается только при сгущении и начальных стадиях промывки, затем седиментационные свойства выравниваются. Как уже говорилось это влияние, скорее всего, связано с возросшим объемом сырья на выщелачивании.

3.3 Выводы по главе

1. 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.

2. Доказано, что высокотемпературное выщелачивание можно применять в параллельном варианте Байер – спекание для совместного выщелачивания бокситов, бокситовых спеков и пыли электрофильтров. При этом удается снизить концентрацию оборотного раствора на 50-70 г/л, а продолжительность выщелачивания на 30 минут без снижения степени извлечения глинозема.
3. 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.
4. Исследовано влияние добавки пыли электрофильтров на седиментационные свойства красного шлама, полученного при выщелачивании бокситовых спеков. В результате в присутствии пыли электрофильтров чистый слив был получен уже на первой стадии промывки, в то время как без навески ПЭФ раствор оставался мутным.
5. Предложен механизм коагулирующего действия ПЭФ, который заключается в содержащемся в ней гидрокарбоалюминате кальция, а также в поверхностных свойствах самой пыли.
6. 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.

Глава 4. Предлагаемая технологическая схема и ее финансово-экономическая оценка

Для наглядности предлагаемых решений на рисунке 4.1 показана существующая схема производства глинозема способом Байер-спекание параллельный вариант.

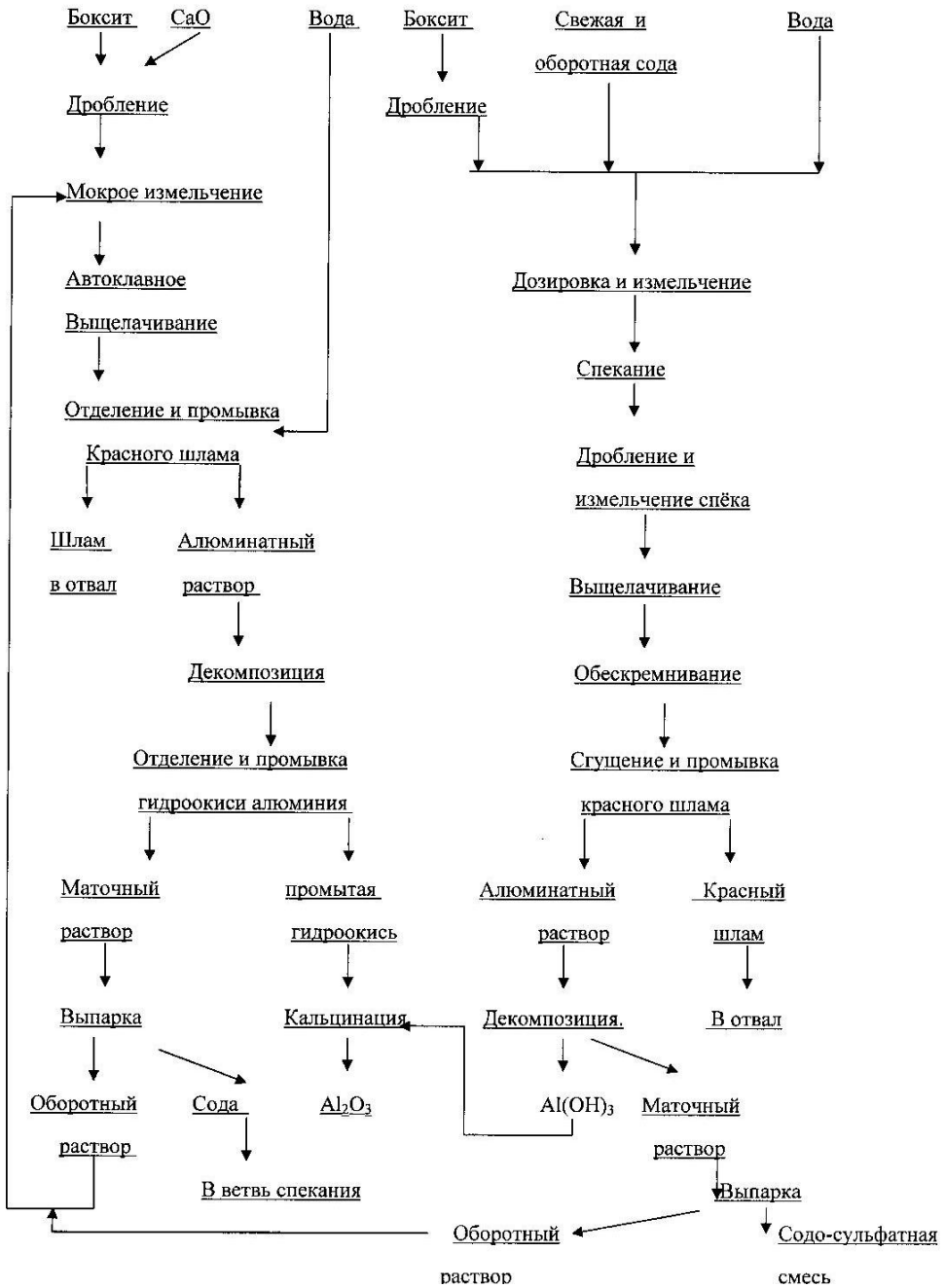


Рисунок 4.1 – Существующая схема производства глинозема по параллельному варианту Байер-спекание

Предлагаемое в данной работе усовершенствование заключается в том, что вместе с бокситом ветви спекания дозируется свежая и оборотная сода, а также известняк для его термической каустификации при температуре 900-1200°С при известковом отношении, определенном в результате экспериментов и по аналогии со способом спекания трехкомпонентной бокситовой шихты.

Данное решение снизит в дальнейшем цикле производства дозировку известкового молока в ветви гидрохимиии. После процесса спекания и охлаждения спёк системой ленточных транспортёров подаётся в приёмный бункер отделения мокрого размола (рисунок 4.2). Из бункеров через течку спёк поступает в мельницы на измельчение, где смешивается с бокситом ветви Байера и оборотным раствором в определённых пропорциях.

Пыль электрофильтров, в свою очередь, системой пневмотранспорта подается в циклон-бункер, откуда винтовым питателем поступает в мешалку с оборотным раствором, откуда при достижении оптимального ж : т насосом перекачивается в отделение мокрого измельчения боксита, где совместно с бокситом и спёком измельчается в шаровых мельницах.

Технологическим продуктом отделения мокрого размола является сырая пульпо-механическая смесь боксито-спёковой шихты и щелочного раствора насыщенного возвратной пылью. Измельчение шихты осуществляется в шаровых мельницах мокрого размола с классификацией полученной пульпы в гидроциклонах.

Измельчение и классификация производится в две стадии. Продукционная сырая пульпа перед подачей в автоклавные отделения выдерживается в мешалках сырой пульпы, где происходит усреднение её состава, затем подается в паровые подогреватели, где начинается частичное обескремнивание.

Конечное обескремнивание происходит в автоклавах одновременно с выщелачиванием. Полученная пульпа подаётся на автоклавное выщелачивание при температуре Т=240°С с концентрацией щёлочи в оборотном растворе Na_2O=250

г/л. Дальнейшая переработка пульпы производится по существующей технологии ветви Байера.

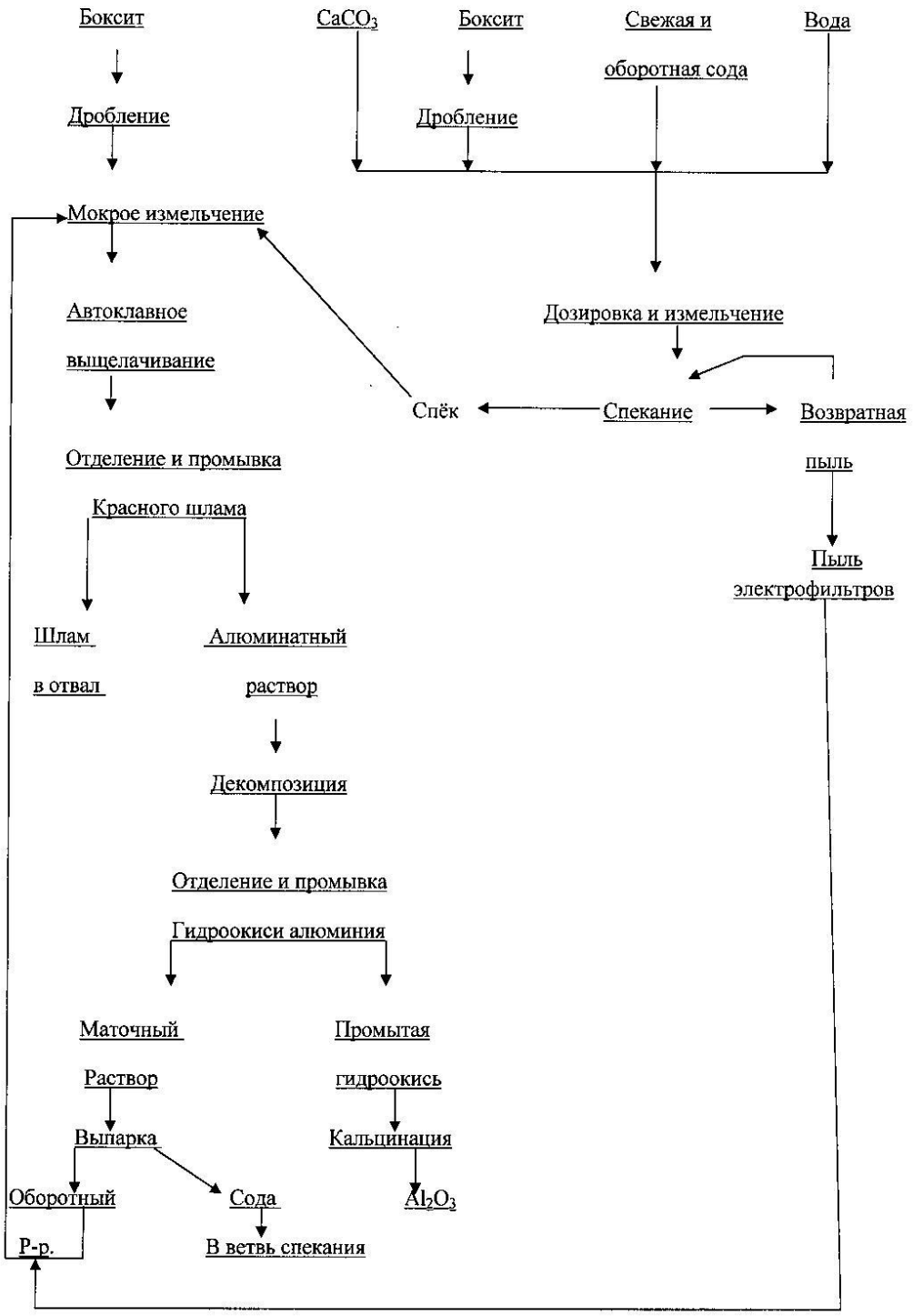


Рисунок 4.2 – Усовершенствованная технологическая схема Байер-спекание параллельный вариант

Следующий предлагаемый вариант усовершенствования заключается в том, что спек, как и в первом варианте, отправляется в отделение мокрого размола боксита, а пыль электрофильтров отправляется при помощи пневмотранспорта в отделение промывки красных шламов на первую стадию промывки, как и было, описано в 3 главе (рисунок 4.3).

Для наглядности мы показали принципиальную аппаратурно-технологическую схему усовершенствования узла забора и репульпации ПЭФ. Схема представлена на рисунке 4.4.

По существующей схеме ПЭФ через систему винтовых питателей (на схеме ВП) перегружается в приямок элеватора. Оттуда элеватором перегружается в пылепровод, а затем в печь. И так до тех пор, пока пыль не перейдет в спек.

На основании проведенных исследований предлагается следующий вариант принципиальной аппаратурно-технологической схемы:

Общий винтовой питатель разделяется на два. Первый продолжает перегружать пыль в приямок ковшевого элеватора из под группы циклонов, так как это технологически необходимо для нормальной работы печи. Второй винтовой питатель как показано на предлагаемой схеме (рисунок 4.5) направляет пыль в противоположную сторону. Там пыль собирается в сборный короб, откуда при помощи пневмотранспорта передувается в циклон-бункер. Из циклона пыль перегружается винтовым питателем в мешалку, где смешивается либо с оборотным раствором, как показано на предлагаемой схеме, либо с пароконденсатом. На этом этапе пульпа перекачивается в отделение размола или на промывку красных шламов.

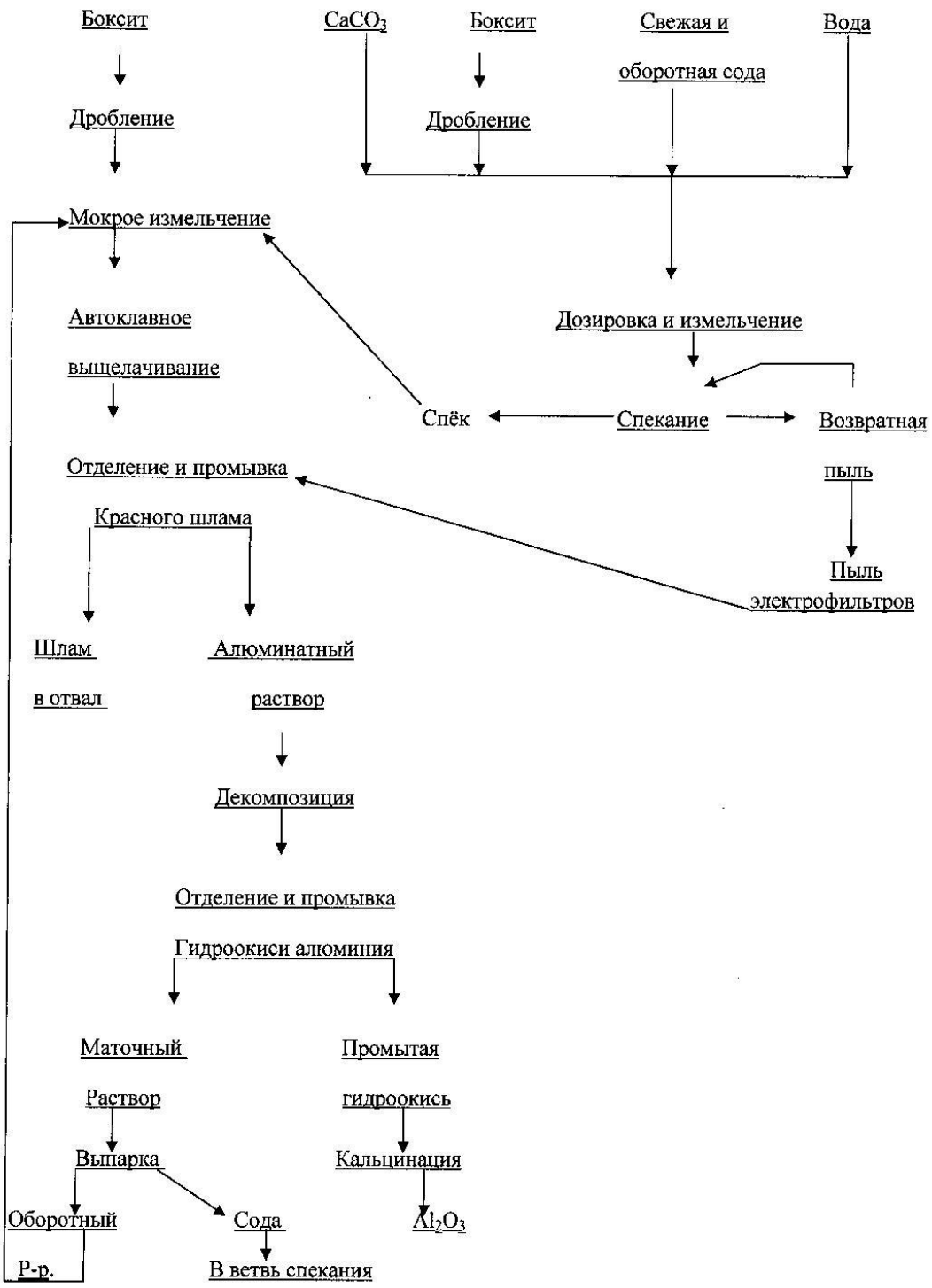


Рисунок 4.3 – Второй вариант усовершенствованной технологической схемы Байер-спекание параллельный вариант

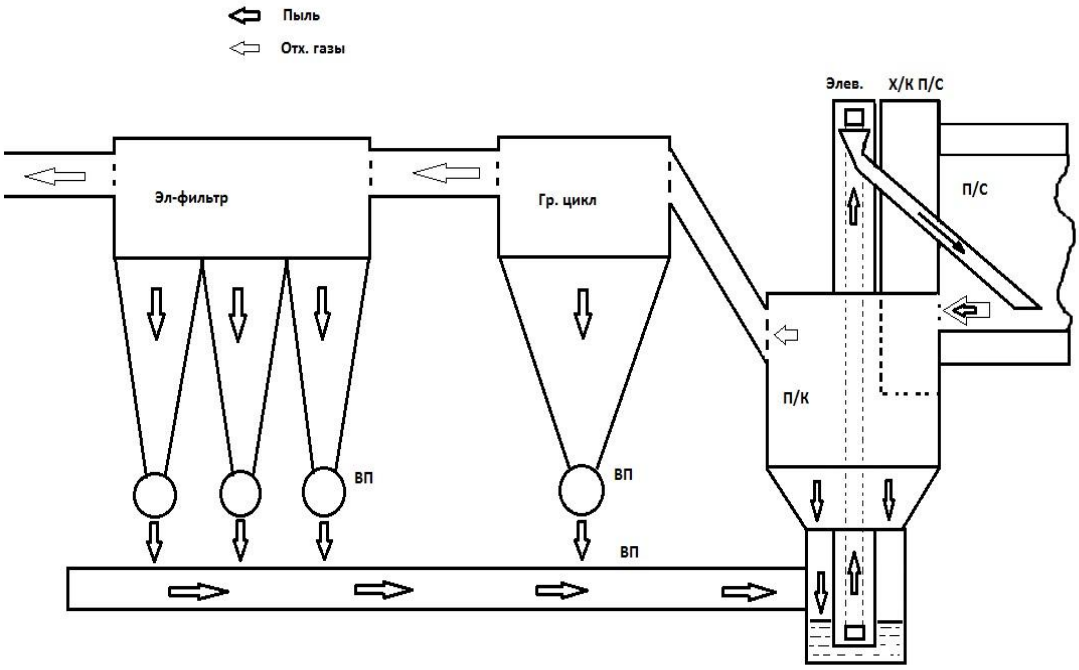


Рисунок 4.4 – Существующий узел возврата пыли в печь спекания

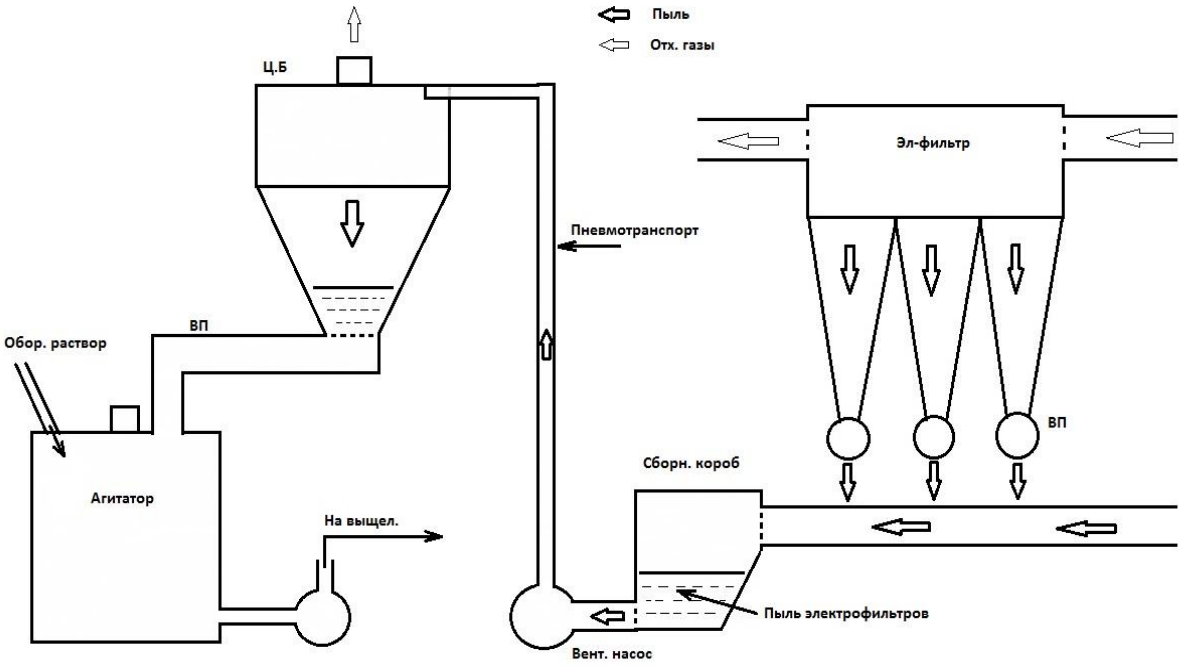


Рисунок 4.5 – Предлагаемая модернизация узла

Благодаря предлагаемому варианту усовершенствования технологической схемы существует возможность 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-канкренит сульфатно-карбонатной формы, станет значительно чище. Следовательно, испарители будут меньше зарастать.

На основании предлагаемых усовершенствований по первому варианту была рассчитана калькуляция себестоимости производства глинозема с использованием данных Богословского алюминиевого завода и статьи [9] (таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Сравнительная калькуляция себестоимости производства глинозема

№	Параметр	Единица	Процесс Байера	Байер-спекание существующий	Байер спекание предлагаемый
1	Выход товарного глинозема	%	82,30	82,32	86,43
2	Потери Na_2O со шламом, на 1 т боксита	кг	13,48	35,30	19,87
3	Затраты сырья на получение 1 т глинозема				
	3.1 Боксит (сухой)	т	2,61	2,33	2,71
	3.2 Сода кальцинированная	кг	0	70,65	65,35
	3.3 Сода каустическая (NaOH)	кг	52,10	60,82	54,73
	3.4 Щелочь общая (Na_2O)		40,38	88,46	80,63
	3.5 Известь негашёная (CaO 91.17%)	кг	54	171	150
	3.6 Тепловая энергия, общая	Гкал	2,08	3,92	3,53
	3.7 Условное топливо по технологии	кг	128	232	214
	3.8 Условное топливо на ТЭЦ	кг	386	728	655
	3.9 Электроэнергия	кВт·ч	256	275	275
	3.10 Техническая вода	$м^3$	6,86	6,56	6,56
4	Выход красного шлама на 1 т глинозема	т	1,16	1,36	1,33
5	Стоимость сырья и энергии для производства 1 т глинозема	%	100,0	119,2	108,7
6	Состав боксита				
	Al2O3	%	46,17	51,64	51,64
	SiO2	%	2,29	6,63	6,63
	Fe2O3	%	22,22	24,57	24,57
	H2O	%	24,50	11,46	11,46
	Кремневый модуль		20,16	7,79	7,79
	Теоретическое извлечение глинозема	%	95,78	89,09	89,09

В результате, как видно по таблице 4.1, себестоимость глинозема по предлагаемой технологии существенно ниже, чем по существующему параллельному варианту Байер-спекание, но по прежнему необходимо проводить

дальнейшую модернизацию и исследования с целью достижения себестоимости классического процесса Байера при переработке высококачественных бокситов.

Заключение

В настоящее время более 90% глинозема во всем мире производится способом Байера из высококачественных гиббситовых бокситов, но запасы данного сырья ограничены, и их едва хватит на ближайшее столетие при сохранении существующих темпов роста производства.

В то же время более 65% разведанных месторождений во всем мире представляют собой низкокачественные высококремнистые бокситы, переработка которых на сегодняшний день считается экономически нецелесообразно из-за высоких потерь каустической щелочи и низкого извлечения глинозема, что связано с образованием гидроалюмосиликата натрия.

В связи с этим проведено много исследований, которые бы позволили сократить потери щелочи с ГАСНом, но наиболее изученным и реальным способом переработки высококремнистых бокситов остается процесс спекания и его комбинации со способом Байера.

Недостатки процесса спекания известны – это высокие энергетические затраты и низкое извлечение глинозема из-за протекания вторичных реакций при выщелачивании спека. Решением данных проблем в России занимались более 70 лет, и за это время удалось значительно продвинуться в усовершенствовании процесса, но он по-прежнему далек по себестоимости от процесса Байера.

На основании этого в данной работке была предпринята попытка изучения возможности дальнейшей модернизации параллельного варианта процесса Байер-спекание путем выведения пыли электрофильтров спекательного передела из системы пылевозврата и использованием ее при выщелачивании бокситов и спеков в цикле Байера. Для этого были проведены следующие исследования:

- изучены физико-химические характеристики пылей печей спекание для определения принципиальной возможности их использования при выщелачивании бокситов;
- исследовано поведение пыли электрофильтров при выщелчивании в различных условиях и средах;
- выявлено влияние пыли электрофильтров на совместное выщелачивание бокситов и спеков при стандартных и высокотемпературных условиях;
- исследовано влияние пыли электрофильтров на седиментационные характеристики красного шлама.

В результате:

1. Показано, что пыль спекательных печей является балластом и дополнительным источником потерь щелочи. При этом если вывести пыль электрофильтров из системы пылевозврата, то можно сэкономить до 180 кВт·ч.
2. Результаты ИК-спектроскопии пылей спекательного передела показали, что валентные и деформационные колебания химических связей пыли электрофильтров соответствуют следующим минеральным соединениям: $3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}nCO_2{\cdot}11H_2O$ (гидрокарбоалюминат кальция), $2Na_2O{\cdot}2SiO_2{\cdot}2H_2O$ (натриевый гидросиликат), AlOOH (бёмит или диаспор) в зависимости от спекаемого боксита, $CaCO_3$ (кальцит или арогонит), а так же $Na_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}3H_2O$.
3. Рентгенофазовый анализ подтвердил наличие характерных межплоскостных расстояний в составе пыли электрофильтров для алюминатов и ферритов натрия. Также выявлена в составе пыли фаза гидроксида натрия.
4. Методами рентгенофазового и дифференциально-термического анализа выявлено, что содержание каустической щелочи в пылях спекательных печей увеличивается по мере уменьшения размеров частицы. Так, наибольшее количество каустической щелочи обнаружено в пылях электрофильтров.

5. Впервые показано появление в пыли электрофильтров новой фазы – гидрокарбоалюмината натрия.
6. Обнаружено, что химический состав 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.

   Незавершенность процесса спекания ПЭФ подтверждается ее выщелачиванием в воде, так как при этом большая часть глинозема концентрируется в шламе.
7. Доказано, что при выщелачивании пыли электрофильтров при 240 ^{o}C в оборотном алюминатном растворе в шламе появляются алюможелезистые гидрогранаты. Это подтверждает принципиальную возможность использования пыли электрофильтров для уменьшения потерь каустической щелочи и глинозема при выщелачивании бокситов.
8. 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.
9. Доказано, что высокотемпературное выщелачивание можно применять в параллельном варианте Байер-спекание для совместного выщелачивания бокситов, бокситовых спеков и пыли электрофильтров. При этом удается снизить концентрацию оборотного раствора на 50-70 г/л, а

продолжительность выщелачивания на 30 минут без снижения степени извлечения глинозема.

10. 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.
11. Исследовано влияние добавки пыли электрофильтров на седиментационные свойства красного шлама, полученного при выщелачивании бокситовых спеков. В результате в присутствии пыли электрофильтров чистый слив был получен уже на первой стадии промывки, в то время как без навески ПЭФ раствор оставался мутным.
12. Предложен механизм коагулирующего действия ПЭФ, который заключается в содержащемся в ней гидрокарбоалюминате кальция, а также в поверхностных свойствах самой пыли.
13. 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.
14. Показано, что благодаря предлагаемому варианту усовершенствования технологической схемы существует возможность 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-канкренит сульфатно-карбонатной формы, станет значительно чище. Следовательно, испарители будут меньше зарастать.

15. Рассчитана себестоимость глинозема по предлагаемой технологии, которая существенно ниже, чем по существующему параллельному варианту Байер-спекание, но по прежнему необходимо проводить дальнейшую модернизацию и исследования с целью достижения себестоимости классического процесса Байера при переработке высококачественных бокситов.

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 гидрохимическую часть 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.

Список литературы

1 Smith, P. The processing of high silica bauxites — Review of existing and potential processes / P. Smith // Hydrometallurgy, 2009. № 98. P. 162-176.

2 Freyssinet, P. H. Ore forming processes related to lateritic weathering / P. H. Freyssinet, C. R. M. Butt, et al. // Economic Geology 100th Anniversary volume. Colorado, 2005. P.681-722.

3 Bardossy, G. Lateritic Bauxites / G. Bardossy and G. J. J. Aleva – Amsterdam: Elsevier, 1990. -624pp.

4 Логинова, И.В. Производство глинозема: учебное пособие / И.В. Логинова, А.В. Кырчиков. - Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2010. -186 с.

5 Лайнер, А.И. Производство глинозема / А.И. Лайнер, Н.И. Еремин, Ю.А. Лайнер, И.З. Певзнер. - М.: Металлургия, 1978. -344с.

6 Bray, E.L. Aluminum and Bauxite: Minerals Yearbook – 2013 [электронный ресурс] / E.L.Bray // US. Geological Survey, 2015. -14p. Режим доступа: http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/bauxite/myb1-2013-bauxi.pdf

7 Bray, E.L. Aluminum and Bauxite: Mineral Commodity Summaries [электронный ресурс] / E.L.Bray // US. Geological Survey, 2015. p. 26-27. Режим доступа: http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/bauxite/mcs-2015-bauxi.pdf

8 Bray, E.L. Aluminum and Bauxite: Mineral Commodity Summaries [электронный ресурс] / E.L.Bray // US. Geological Survey, 2009. p. 28-29. Режим доступа: http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/bauxite/mcs-2009-bauxi.pdf

9 Medvedev, V.V. Evolution of the Technology for the Production of Alumina from Bauxites / V.V. Medvedev and S.N. Akhmedov // Light Metals, 2014. P.5-9.

10 Липин, В. А. Основные направления повышения комплексности использования щелочного алюмосиликатного сырья / В. А. Липин // Цветные металлы, 2005. №4. С.62-67.

11 Сизяков, В.М. Эффективные способы комплексной переработки небокситового алюминиевого сырья на глиноземные и попутные продукты / В.М. Сизяков, Г.З. Насыров // Цветные металлы. 2001. №12. С.63-68.

12 Yao, Z.T. A review of the alumina recovery from coal fly ash, with a focus in China / Z.T. Yao, M.S. Xia, P.K. Sarker, T. Chen // Fuel, 2014. V.120. P.74–85.

13 Rousseaux, J.-M., H. Verschuur, et al. "Beneficiation of High Quartz Content Bauxite from Los Pijiguaos / J.-M. Rousseaux, H. Verschuur, et al // Light Metals, 2006. P. 47-52.

14 Owada, S. Two approaches for reducing wasted 'red mud': possibility of upgrading bauxite and 'red mud' / S. Owada, D. Okajima, et al.// Seventh International Alumina QualityWorkshop. Perth, 2005. P. 205-209.

15 Amer, A. M. Mineralogical studies and hydrometallurgical processing of Egyptian bauxite / A. M. Amer and E. A. Abdel-Aal // Transactions of the Indian Institute of Metals, 1996. V.49(1-2). P.25-28.

16 Ибрагимов, А.Т. Перспективные направления развития технологии комплексной переработки низкокачественных бокситов на АО «Алюминий Казахстана» / А.Т. Ибрагимов, С.В. Будон, А.Р. Сабитов, Г.К. Абикенова // Третий международный конгресс «Цветные металлы–2011». Красноярск, 2011. С. 95-99.

17 Gao, S. Beneficiation of low-grade diasporic bauxite with hydrocyclone / S. Gao, X. Li, et al. // Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2008. V.18(2) P.444-448.

18 Rao, M. B. S. Beneficiation of titanium minerals from sand rejects of an alumina refinery plant by Gravity separation / M. B. S. Rao, , B. Das, et al. // Powder Handling and Processing, 1996. V.8(4). P.351-353.

19 Picaro, T. Separation and mineralogical analysis of Bayer red mud / T. Picaro, B. Pei, et al. // Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing, 200. V.210(5-6). P.475-489.

20 Andreev, P. I. Mechanism of the anionic flotation of chamosite and gibbsite / P. I. Andreev, N. M. Anishchenko, et al. // Tsvet. Metall, 1973. V.116 (6). P.16-20.

21 Ishchenko, V. V. Flotation of silica from bauxite / V. V. Ishchenko, V. M. Korus, et al. // Tsvet.Metall, 1974. V.17(3). P. 7-11.

22 Li, Y. Beneficiation of diaspore-kaolinite bearing bauxite by flotation / Y. Li and D. Chen // Jinshu Xuebao/Acta Metallurgica Silica, 1979. V.15(3). P.319-322.

23 Hu, Y.H. Flotation of kaolinite and diaspore with hexadecyl dimethyl benzyl ammonium chloride / Y. H. Hu, K. Ouyang, et al. // Journal of Central South University of Technology, 2008. V.15(3). P. 378-381.

24 Wang, Y. Reverse flotation for removal of silicates from diasporicbauxite / Y. Wang, Y. Hu, et al. // Minerals Engineering, 2004.V. 17(1). P. 63-68.

25 Xu, Z. Recent advances in reverse flotation of diasporic ores – A Chinese experience / Z. Xu, V. Plitt, et al. // Minerals Engineering, 2004. V. 17(9-10). P. 1007-1015.

26 Zhong, H. Flotation separation of diaspore from kaolinite, pyrophyllite and illite using three cationic collectors / H. Zhong, G. Liu, et al. // Minerals Engineering, 2008. V.21(12-14). P.1055-1061.

27 Patent CN 1869258-A. Parallel floatation process of desiliconization for bauxite / X. Chen and W. Li. 2006.

28 Наумчик, А.Н. Обогащение низкокачественных бокситов / А. Н. Наумчик, О. А. Дубовиков, Г. И. Швачко // Цветные металлы, 1996. № 8. С. 34-36.

29 Ehrlich, H. L. Metal extraction and ore discovery // Encyclopedia of Microbiology. Academic Press, 1992. V.3. P. 75-80.

30 Anand, P. Bio-beneficaition of bauxite using bacillus polymyxa - calcium and iron removal / P. Anand, J. M. Modak, et al. // International Journal Mineral Processing, 1996. V.48(1-2). P. 51-60.

31 Vasan, S. S. Some recent advances in the bioprocessing of bauxite / S. S. Vasan, J. M. Modak, et al. // International Journal of Mineral Processing, 2001. V. 62(1-4). P. 173-186.

32 Groudeva, V. I. Bauxite dressing by means of Bacillus circulans // V. I. Groudeva and S. N. Groudev // Travaux (ICSOBA), 1983.V. 13(18). P. 257-263.

33 Bhagat, R. P. Beneficiation tests on an Indian bauxite incorporating magnetic separation / R. P. Bhagat, B. Banerjee, et al. // Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy Section C-Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 2001. V. 110. P.165-168.

34 Rao, R. B. Novel approach for the beneficiation of ferruginous bauxite by microwave heating // Minerals and Metallurgical Processing, 1996. V. 13(3). P. 103-106.

35 Sadler, L. Y. A process for the enhanced removal of iron from bauxite ores / Sadler L. Y. and C. Venkataraman // International Journal of Mineral Processing, 1991. V. 31(3-4). P. 233-246.

36 Bartosik, L. Technical and economic problems in the processing of low grade bauxites for the production of aluminium oxide / L. Bartosik, K. Strnad, et al. // Travaux (ICSOBA),1974. V. 12. P. 175-194.

37 Mishra, B. Recovery of value-added products from red mud / B. Mishra, A. Staley, et al. // Minerals & Metallurgical Processing, 2002. V. 19(2). P. 87-94.

38 Pawlek, F. The leaching behaviour of bauxite during mechano-chemical treatment / Pawlek F., M. J. Kheiri, et al. // Light Metals, 1992. P.91-95.

39 McCormick, P. G. Mechanochemical treatment of high silica bauxite with lime / P. G. McCormick, T. Picaro, et al. // Minerals Engineering, 2002. V. 15(4). P. 211-214.

40 Patent EP 880468-A. Bauxite treatment / T. Picaro and P. G. McCormick. 1997.

41 Fortin, S. Mechano-activated bauxite behavior / S. Fortin and G. Forté // Light Metals, 2007. P. 87-92.

42 Brown, I. W. M. Outstanding problems in the kaolinite-mullite reaction sequence by 29Si and 27Al solid-state nuclear magnetic resonance; II, high-temperature transformations of metakaolinite / I. W. M. Brown, K. J. D. MacKenzie, et al. // Journal of the American Ceramic Society, 1985. V. 68(6). P. 298-301.

43 Chakraborty, A. K. Re-examination of kaolinite-to-mullite reaction series / A. K. Chakraborty and D. K. Ghosh // Journal of the American Ceramic Society, 1978. V.61(3-4). P. 170-173.

44 Santos, H. D. Thermal phase sequences in gibbsite/kaolinite clay: electron microscopy studies / H. D. Santos, T. W. Campos, et al. // Ceramics International, 2005.V. 31(8). P. 1077-1084.

45 Lin, I. J. The complex chemical treatment of alumina-silicacontaining materials / I. J. Lin, N. Malts, et al. // Journal of Materials Synthesis and Processing, 1998. V. 6(1). P. 27-35.

46 Rayzman, V. L. Extracting silica and alumina from low grade bauxite / V. L. Rayzman, I. Z. Pevzner, et al. // JOM-Journal of the Minerals Metals & Materials Society, 2003.V. 55(8). P. 47-50.

47 Qiu, G. Z. Activation and removal of silicon in kaolinite by thermochemical process / G. Z. Qiu, T. Jiang, et al. // Scandinavian Journal of Metallurgy, 2004. V. 33(2). P. 121-128.

48 Gu, S. Improvements of the processes to produce alumina from chinese diasporic bauxite / Songqing Gu, Zhonglin Yin, Zhimin Yang, Wei He // Light Metals, 2003. P. 153-158.

49 O'Connor, D. J. Alumina Extraction from Non-Bauxitic Materials // Aluminium-Verlag. Dusseldorf, 1988.

50 Eremin, N. I. Some theoretical and practical questions of low-grade bauxite processing by the sinter process and the in-series combined Bayer-sinter process / N. I. Eremin and N. S. Shmorgunenko // Travaux (ICSOBA), 1974. V.12. P. 213-222.

51 Tomka, L. Technology of aluminium oxide production from low modulus bauxites by the sintering method / L. Tomka // Travaux (ICSOBA), 1974. V.12. P. 195-211.

52 Lu, S. Study on the extraction of aluminium oxide from low grade bauxite ore by an environmentally friendly method / S. Lu , R. L. Fang, et al. // Chemical Industry Engineering Progress, 2003.V. 22(3) P. 391-394.

53 Li, X. B. Study and application of intensified sintering process for alumina production / Li X. B., X. M. Liu, et al. // Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004. V. 14(6). P. 1031-1036.

54 Arlyuk, B. Comparative Evaluation of Efficiency of Using Bauxite and Nepheline Ores for Production of Alumina // Light Metals, 1995. P. 121-131.

55 Li, X. B. Study and application of intensified sintering process for alumina production / X. B. Li, X. Liu, et al. // Chinese Journal of Non-ferrous metals, 2003. V. 14(6). P. 1031-1036.

56 Сизяков, В.М. Сверхглубокое обескремнивание алюминатных растворов на основе гидрокарбоалюминатов кальция / В.М. Сизяков, Е.В. Сизякова, Е.С. Кононенко // Записки Горного Института, СПб, 2012. Т. 197. С. 235-238.

57 Сизяков, В.М. Интенсификация карбоалюминатной технологии сверхглубокого обескремнивания на основе каталитических свойств гидрогранатового шлама / В.М. Сизяков, Е.С. Кононенко // Записки Горного Института, 2012. Т. 202. С. 27-30.

58 Сизяков, В.М. Технология сверхглубокого обескремнивания с дробной дозировкой гидрокарбоалюмината кальция / В.М. Сизяков, Е.С. Кононенко, С.Н. Макаров // Записки Горного Института, 2012. Т. 202. С. 31-34.

59 Шепелев, И.И. Совершенствование технологии обескремнивания алюминатных растворов с использованием электровзрывной активации / И.И. Шепелев, В.П. Твердохлебов, В.А. Бычинский // Цветные металлы, 2002. № 7. С. 51-55.

60 Аникеев, В.И. Оценка вторичных потерь глинозема при автоклавном обескрамнивании алюминатного раствора в присутствии двухкальциевого силиката / В.И. Аникеев, Н.Н. Ананьева, Е.Г. Котлягин, Г.И. Мурыгина // Сб. докладов XI Международной конференции «Алюминий сибири-2005» г. Красноярск, 2005.

61 Певзнер, И.З. Обескремнивание алюминатных растворов / И.З. Певзнер, Н.А.Макаров. - М.: Металлургия, 1974. -112 с.

62 Мальц, Н.С. Новое в производстве глинозема по схемам Байер-спекание / Н.С. Мальц. – М.: Металлургия, 1989. -176 С.

63 Ходоров, Е.И. Техника спекания шихт глиноземной промышленности /Е.И. Ходоров, Н.С. Шморгуненко. М.: Металлургия, 1978. - 320 с.

64 Арлюк, Б.И. Термодинамика процессов спекания глиноземных шихт / Б.И. Арлюк // Тр. IV всесоюз. совещания «Химия и технология глинозема». - Новосибирск: Наука, 1971. С. 118-124.

65 Арлюк, Б. И. Разработка критерия оценки качества нефелинового сырья при его переработке на глинозем, содопродукты и цемент по технологии спекания / Б.И. Арлюк // Цветные металлы, 1992. № 11. С. 41-45.

66 Сизяков, В. М. Проблемы комплексной переработки нефелинов на глинозем и попутные продукты в условиях рыночной экономики // Цветные металлы, 1998. №4. С.11-15.

67 Мальц, Н. С. Снижение потерь глинозема в системе промывки передела спекания последовательно-комбинированной схемы Байер-спекание // Труды ВАМИ. Л., 1970. Вып. 69. С. 37-44.

68 Спиридонов, В. А. Новые технические решения и реконструкция производства как основной фактор успешной работы ОАО "Бокситогорский глинозем" в рыночных условиях // Цветные металлы. 2000. - № 9. - С. 70-76.

69 Мальц, Н.С. Новое в производстве глинозема по схемам Байер-спекание / Н.С. Мальц - М.: Металлургия, 1989. -176 с.

70 Логинова, И.В. Совместное выщелачивание бокситов и спеков / И.В. Логинова, В.Н. Корюков, В.В. Салтанов и др. // Известия вузов. Цветная металлургия, 1986. № 4. С.43-48.

71 Тихонов, Н.Н. Исследование технологических особенностей спекания известково-нефелиновых шихт с добавкой боксита / Н.Н. Тихонов, В.А.Липин, П.В. Яшунин // Цветные Металлы,1996. № 7. с. 36-40.

72 Срибнер, Н. Г. Совершенствование аппаратуры и технологии процесса спекания нефелино-известняковых шихт во вращающихся печах / Н. Г. Срибнер и др. // Цветные металлы, 1991. №9. С.16-19.

73 Prokopov, I. V. Industrial realisation and perspectives of further development for low grade bauxite processing / I. V. Prokopov and N. S. Malts // Travaux (ICSOBA), 1974. V. 12. P. 237-244.

74 Reisner, K. H. Studies on the reactive behaviour of Bayer red mud in sinteringwith lime and soda / K. H. Reisner // Travaux (ICSOBA), 1974. V.12. P. 299-312.

75 Liu, L. Analysis of the overall energy intensity of alumina refinery process using unit process energy intensity and product ratio method / Liu L., L. Aye, et al. // Energy, 2006. V. 31(8-9). P. 1167-1176.

76 Bhargava, S. Thermal activation of bauxite / S. Bhargava, M. Allen, et al. // Chemistry in Australia, 2004. V. 71. P. 6-8.

77 Patent WO 200010919-A. Treatment of an alumina process feedstock includes controlling the contact time of the solid alumina feedstock during heating / M. Hollitt, S. Grocott, et al. 2000.

78 Patent WO200018685-A. Treating alumina process feedstock by heating via direct contact with combustion gas, cooling, and controlling the contact time to ensure tri- and monohydrate alumina decomposition / M. J. Hollitt , S. Grocott, et al. 2001.

79 Hollitt, M. The Comalco bauxite activation process / M. Hollitt, J. P. Kisler, et al. // Sixth Alumina Quality Workshop. Brisbane, 2002. P. 115-122.

80 Doucet, J. Double digestion: Technology that leads towards quality and efficiency / J. Doucet // Third International Alumina Quality Workshop. Hunter Valley, 1993. P. 93-101

81 Doucet, J. Pressure decantation technology: the Kaiser Gramercy experience / J. Doucet, C. Hendricks, et al. // Sixth International Alumina Quality Workshop. Brisbane, 2002. P. 94-99.

82 Patent EP696225-A. Pressure decanter for solid separation from a liq. slurry – with an incoming pressurised liquid more efficiently separated without depressurization / F. Iida, F. Stewart, et al. 1994.

83 de Boer, D. J. Design, start-up and operational aspects of the new digestion process at Comalco alumina refinery, Gladstone, Queensland / D. J. de Boer, M. Edwards, et al. // Seventh International Alumina Quality Workshop. Perth, 2005. P. 32-36.

84 Valenti, R. Rio Tinto Alcan Gove G3 experience on pre-assembled modules / R. Valenti and P. Ho // Eighth International Alumina Quality Workshop. Darwin, 2008. P. 1-5.

85 Lamerant, J.-M. Boehmitic reversion in a double digestion process on a bauxite containing trihydrate and monohydrate / J.-M. Lamerant and Y. Ferret //Light Metals, 2002. P.181-184.

86 Patent EP 777628-A. Extraction of alumina from bauxite by double digestion - including fast low temp. digestion of gibbsite fraction, solid/liq. sepn., digestion of boehmite fraction and two-stage post-desilication / D. P. Rodda and R. W. Shaw. 1996.

87 Whittington, B. I. The chemistry of CaO and Ca(OH)2 relating to the Bayer process / B. I. Whittington // Hydrometallurgy, 1996. V. 43. P. 13-35.

88 Whittington, B. I. Quantification and characterisation of hydrogarnet and cancrinite present in desilication product (DSP) by powder X-ray diffraction / B. I. Whittington // Fourth International Alumina Quality Workshop. Darwin, 1996. P. 413-422.

89 Zoldi, J. Iron hydrogarnets in the Bayer process / J. Zoldi, K. Solymar, et al. // Light Metals, 1987. P. 105-111.

90 Ни, Л.П. Физическая химия и технология производства глинозема из высококремнистых бокситов и алюмосиликатов / Л.П. Ни. - Алматы : Гылым, 2002. - 405 с.

91 Solymar, K. Methods for Reducing NaOH Losses in the Hungarian Alumina Plants / K. Solymar, M. Orban, et al. // Travaux (ICSOBA), 1983. V. 13(18). P. 377-390.

92 Solymar, K. Technical peculiarities and viability of hydrothermal treatment of red mud / K. Solymar, J. Steiner, et al. // Light Metals, 1997. P. 49-54

93 Пат. 2193525 (RU). Способ гидрохимической переработки алюмосиликатного сырья / В.В. Медведев, А.И. Киселев и др. 2002.

94 Медведев, В.В. Гидрогранатовая технология переработки бокситового сырья как современная альтернатива способу Байер-спекание / Медведев В.В.,

Ахмедов С.Н., Сизяков В.М., Ланкин В.П., Киселев А.И.// Цветные металлы, 2004. №11. С. 58-61.

95 Медведев, В.В. Финансово-экономическая оценка применения гидрогранатовой технологии для переработки низкокачественных бокситов / В.В. Медведев, С.Н. Ахмедов, В.М. Сизяков, В.П. Ланкин, А.И. Киселев // Цветные металлы, 2004. №3. С.57-62.

96 Patent AU8288102-A. Alumina and soda recovery esp. from red mud – by digestion in presence of lime / P. J. Cresswell and D. J. Milne. 1982.

97 Cresswell, P. J. A Hydrothermal Process for Recovery of Soda and Alumina From Red Mud / P. J. Cresswell and D. J. Milne // Light Metals, 1982. P. 227-238.

98 Cresswell, P. J. Hydrothermal recovery of soda and alumina from red mud / P. J. Cresswell and D. J. Milne // Light Metals, 1984. P. 211-221.

99 Сажин, В.С. Новые гидрохимические способы комплексной переработки алюмосиликатов и высококремнистых бокситов. - М.: Металлургия, 1988. -213 с.

100 Rayzman, V. L. Integrating coal combustion and red mud sintering at an alumina refinery / V. L. Rayzman and I. K. Fillipovich // JOM-Journal of the Minerals Metals & Materials Society, 1999. V. 51(8). P. 16-18.

101 Patent WO9822390-A. Removal of silica from Bayer process bauxite feedstock - by contacting with caustic liquor then separating the silica bearing liquor from the solids / M. J. Hollitt, A. J. Crisp, et al. 1998.

102 Patent JP S62-230613-A. Modification method of red mud / M. Kanehara, H. Morishige, et al. 1983.

103 Patent JP H05-170434-A. Production method of red mud containing low soda / H. Kokoi, A. Sakamoto, et al. 1993.

104 Patent JP H6-172876-A. Process for producing iron-making material composition comprising bauxite dissolution residue / M. Tanjo, O. Yudate, et al. 1994.

105 Cooling, D. Carbonation of bauxite residue / D. Cooling, P. S. Hay, et al. // Sixth International Alumina Quality Workshop. Brisbane, 2002. P. 185-190.

106 Smith, P. Mobility of included soda in sodalite / P. Smith, C. Wingate, et al. // Eighth International Alumina Quality Workshop. Darwin, 2008. P. 27-30.

107 Сизяков, В.М. О механизме химического разложения нефелинового шлама методом карбонизации / В.М. Сизяков, В.Н. Брички // Цветные металлы, 2003. №7. С.98-101.

108 Пягай, И.Н. Опытно-промышленное производство для извлечения скандия из шлама глиноземного производства / И. Н. Пягай, С. П. Яценко, В. М. Скачков // Цветные металлы, 2011. №12. С.75-79.

109 Patent DE3545388-A. Values recovery from bayer process red mud – to obtain directly recyclable sodium aluminate soln / P. J. Cresswell, I. L. Grayson, et al. 1983.

110 Cresswell, P. J. Chemical processing of bauxite tailings / P. J. Cresswell // International Bauxite Tailings Workshop, Perth. 1992.

111 Leoni, F. Bauxite residue desulphurisation system (BRDS) at Eurallumina / F. Leoni and C. Penco // Sixth International Alumina Quality Workshop, 2002. P. 162-167.

112 Yamada, K. SO2 removal from waste gas by red mud slurry - pilot plant test and results of plant operation / K. Yamada and T. Harato // Kagaku Kogaku Robunshu, 1982. V. 8(1). P. 32-38.

113 Baksa, G. Complex Causticization: An Effective Means for the Reduction of NaOH Losses in an Alumina / G. Baksa, F. Vallo, et al. // Light Metals, 1986. P.

114 Patent US 4486393. Process for the Reduction of the Sodium Hydroxide losses of the Bayer-type alumina production / G.Baksa, J. Boros, et al. 1984.

115 Liu, G. Alumina recovery from sodium hydrate aluminosilicate / G. Liu, Y. Zhang, et al. // Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004. V. 14(3). P. 499-503.

116 Patent EP880467-A. Red mud processing / T. Picaro. 2000.

117 Финин, Д.В. Оценка эффективности работы вращающихся печей спекания и кальцинации ОАО “РУСАЛ” / Д.В. Финин, Л.Г. Барбакадзе, Р.Ф. Нургалиев, А.В. Панов, Г.В. Телятников // Сб. докладов XII Международной конференции «Алюминий сибири-2006» г. Красноярск, 2006.

118 Абикенова, Г.А. Утилизация пылей электрофильтров печей спекания с выделением соединений серы / Г.А. Абикенова, В.А. Ковзаленко // Сб. докладов XIII Международной конференции «Алюминий сибири-2007» г. Красноярск, 2007. С. 247-249.

119 Абикенова, А.К., Ибрагимов А.Т., Ковзаленко В.А. Влияние соединений серы на технологические показатели глиноземного производства / А.К. Абикенова, А.Т. Ибрагимов, В.А.Ковзаленко // Комплексное использование минерального сырья, 2006. № 6. С. 8 - 13.

120 Логинова, И.В. Совместное выщелачивание бокситов и спеков / И.В. Логинова, В.Н. Корюков, В.В. Салтанов и др. // Изв.вузов. Цветная металлургия, 1986. № 4. С. 43-48.

121 Логинова, И.В. К вопросу о повышении эффективности выщелачивания спеков / И.В. Логинова, В.М. Новоженов, В.Н. Корюков и др. // Изв.вузов. Цветная металлургия, 1986. № 5. С. 39-42.

122 Логинова, И.В. О возможных причинах снижения потерь глинозема и щелочи при выщелачивании бокситов и спеков / И.В. Логинова, В.Н. Корюков, В.Е. Кропотин и др. / Комплексное использование минерального сырья, 1987. № 9. С. 87-89. 4.

123 Логинова, И.В., Корюков В.Н., Кропотин В.Е. Изучение поведения двухкальциевого силиката при выщелачивании бокситовых спеков и усовершенствование параллельного варианта комбинированной схемы Байер-спекание на основе совместного выщелачивания бокситов и спеков // Тез.докл. Всесоюз.научно-технической конференции. М.: МИСИС, 1986. С.16.

124 Starosta, Karl-Heinz. Stand und Entwic-Klungstendezen der $A1_20_3$ - produktion nachdem Bayer // Verfahren "Hene Hutter", 1978. 23. №3. С. 82-86

125 Локшин, Р.Г. Оптимизация производства глинозёма в способе Байера / Р.Г. Локшин, Н.С. Мальц // В сб. "Совершенствование технологии производства глинозёма и повышение комплексности использования сырья. Л.:ВАМИ, 1980. С. 101-108.

126 Мальц, Н.С. Повышение эффективности получения глинозёма из бокситов / Н.С. Мальц, М.И.Зайцев -М.: Металлургия, 1978. -112 с.

127 Певзнер, И.З. Автоклавные процессы в производстве глинозема / И.З. Певзнер, В.Л. Райзман -М.: Металлургия, 1983, -128с.

128 Логинова, И.В. 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.

129 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.

130 Климентёнок, Г.Г. Усовершенствование способа синтеза гидрокарбоалюмината кальция в условиях глинозёмного производства и его использование в качестве многофункционального коагулянта. Автореф. дис. канд. техн. каук.- С-Петербург, 2002. – 21с.

131 Ни, Л.П., Халяпина О.Б. Физико-химические свойства сырья и продуктов глинозёмного производства / Л.П. Ни, О.Б. Халяпина. - Алма-Ата: Наука, КазССР, 1978. – 249с.

132 Цветков, А.И. Дифференциальный термический анализ карбонатных минералов / А.И. Цветков, Е.П. Вальяшихна, Г.О. Пилояш - М:. издательство «Наука», 1963. -168с.

133 Логинова, И.В. Комплексная переработка алюминий содержащего сырья в концентрированных щелочно-алюминатных растворах: автореферат дисс. … кан. техн. наук: 05.16.02 / Логинова Ирина Викторовна. - Екатеринбург, 1997. - 23с.

134 Лебедев, В.А. Новые технологии в металлургии алюминия / В.А. Лебедев, И.В. Логинова, С.Ф. Ордон, В.Н. Письмак // ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет-УПИ» Научно-практическая конференция «Алюминий урала- 2005». Екатеринбург, 2005. С.1-6.

135 Ни, Л.П. Окислы железа в производстве глинозема / Л.П. Ни, М.М. Гольдман, Т.В. Соленко, Л.В. Бунчук, О.Б. Халяпина -Алма-ата: Наука.1971. -117с.

136 Yang, Q. Investigation of new digesting technology of diaspore / Q. Yang, Q. Zhao, L. Qi // Light Metals, 2003. P.159-166.

137 Suss A.G. Tube digesters: protection of heating surfaces and scale removal / A.G. Suss, I.V. Paromova, T.N. Gabrielyan, S.S. Snurnitsyna, A.V. Panov, I.V. Lukyanov // Light Metals, 2004. P.137-142.

138 Логинова, И.В. Аппаратурно-технологические схемы в производстве глинозема: учебное пособие / И.В. Логинова, А.В. Кырчиков -Екатеринбург: УРФУ, 2012. -233с.

139 Бенеславский, С.И. Минералогия бокситов / С.И. Бенеславский. -М.: Недра, 1974. -168с.

140 Иванов, В.Л., Касатов Б.Н., Красавина Т.Н., Розинова Е.Л. Термический анализ минералов и горных пород / В.Л. Иванов, Б.Н. Касатов, Т.Н. Красавина, Е.Л. Розинова. -Л.: Недра, 1974. -399с.

141 Логинова, И.В. Изучение возможностей утилизации возвратной пыли электрофильтров отделении спекания / И.В. Логинова, Л.И. Чайкин Международная научно-техническая конференция, посвященная 90-летию со дня рождения С.И. Кузнецова, 2008. С.1-6.

142 Сизяков, В.В. Повышение качества глинозема и попутной продукции при переработке нефелинов / В.В. Сизяков, В.И. Корнеев, В.В. Андреев. -М.: Металлургия, 1986. -115с.

143 Пономарёв, В.Д. Избранные труды, том 1 / В.Д. Пономарёв. -Алма-Ата: Наука, КазССР, 1973. – 547с.