

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ

Металургія

(повна назва кафедри)

Кваліфікаційна робота (проект)

групи "майстерський"

(рівень вищої освіти)

на тему аналіз та вибір режимів швидкотемпературного авіаційного виробництва докситів

Виконав: студент 2 курсу, групи 8.1369-МНН-3
спеціальності 136 "Металургія"

(код і назва спеціальності)

спеціалізації 136.02 "Металургія важких металів"

(код і назва спеціалізації)

освітньої програми 136 "Металургія"

(назва освітньої програми)

Вешнякович Віктор Сергійович

(ініціали та прізвище)

Керівник доцент, к.т.н. Корещко Г.В.

(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Рецензент /

(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Запоріжжя
2020

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Інженерний навчально-науковий інститут _____
Кафедра металургії
Рівень вищої освіти другий магістерський
Спеціальність 136 "Металургія"
(код та назва)
Спеціалізація 136.02. "Металургія нечорних металів"
(код та назва)
Освітня програма 136 "Металургія"

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри Нурієв О.Г.
« _____ » _____ 20 20 року

ЗАВДАННЯ

НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ (ПРОЄКТ) СТУДЕНТОВІ (СТУДЕНТЦІ)

Вешновіченко Віктору Сергійовичу
(прізвище, ім'я, по батькові)

- 1 Тема роботи (проєкту) Аналіз та вибір режимів швидкотемпературного електронного випробування металів
- керівник роботи Корпачко Ганна Володимирівна, Н.Т.Н.
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)
- затверджені наказом ЗНУ від « _____ » _____ 20 _____ року № _____
- 2 Строк подання студентом роботи _____
- 3 Вихідні дані до роботи дано - хімія основи швидкотемпературного випробування металів, режимів швидкотемпературного випробування металів, режимів швидкотемпературного випробування металів
- 4 Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) Вступ, хімія основи швидкотемпературного випробування металів, режимів швидкотемпературного випробування металів
- 5 Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень) Мета та завдання роботи, хімія основи швидкотемпературного випробування металів, режимів швидкотемпературного випробування металів, режимів швидкотемпературного випробування металів

6 Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Різноміжні основи термодинаміки	Норченко Г.В. Н.Т.И.	01.10.2020 <i>Г.В.</i>	01.10.2020 <i>Г.В.</i>
Технологічні рішення по регулюванню	Норченко Г.В. Н.Т.И.	13.10.2020 <i>Г.В.</i>	13.10.2020 <i>Г.В.</i>
Кристалічний лужин			

7 Дата видачі завдання _____

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітки
1	Вступ	02.09 - 17.09.20	
2	Аналіз та літературний збір джерел	18.09 - 30.09.20	
3	Різноміжні основи термодинаміки	01.10. - 12.10.20	
4	Технологічні рішення по регулюванню	13.10. - 26.10.20	
5	Формування переліку джерел посилань	27.10 - 07.11.20	
6	Використання зворотного інтегрування	08.11. - 19.11.20	

Студент *Г.В.* (підпис) В.С. Демченко (ініціали та прізвище)

Керівник роботи (проекту) *Г.В.* (підпис) Г.В. Норченко (ініціали та прізвище)

Нормоконтроль пройдено

Нормоконтролер *Р.М.* (підпис) Р.М. Волер (ініціали)

АНОТАЦІЯ

Великоіваненко В.С. Аналіз та вибір режимів низькотемпературного агітаційного вилуговування бокситів.

Кваліфікаційна робота магістра на здобуття вищої освіти за спеціальністю 136 «Металургія», науковий керівник Ю.В. Мосейко. Запорізький національний університет, Інженерний науково-навчальний інститут, кафедра металургії. Запоріжжя, 2020.

У роботі виконано комплекс досліджень, спрямованих на розробку і вдосконалення технології виробництва глинозему при низькотемпературному агітаційному вилуговуванні бокситів. Знайдена можливість розширити ступені муллітизації продуктів, а також показники хімічного вилучення кремнезему при гідрохімічній обробці активованих матеріалів, знизити основні технологічні витрати на виробництво глинозему.

Підібрано параметри проведення процесу регенерації, на підставі яких запропоновано спосіб двохстадійної регенерації оборотного кремнелужного розчину, що полягає в проведенні карбонізації на першій стадії з виділенням діоксиду кремнію і каустифікації карбонатного розчину на другий.

Ключові слова: СИРОВИННА БАЗА, БОКСИТИ, ДІОКСИД КРЕМНІЮ, НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНА АГІТАЦІЯ, ТЕХНОЛОГІЯ ВИЛУГОВУВАННЯ, ОБЕЗКРЕМНЮВАННЯ, ТЕХНОЛОГІЧНІ ПОКАЗНИКИ

ПЕРЕЛІК ОПУБЛІКОВАНИХ АВТОРОМ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ КВАЛІФІКАЦІЙНОЇ РОБОТИ МАГІСТРА

1. Великоіваненко В.С. Аналіз та вибір режимів низькотемпературного агітаційного вилуговування бокситів [Текст] / М.А. Шавруков // Матеріали XXV науково-технічної конференції студентів, магістрантів, аспірантів і викладачів ІННІ ЗНУ. Металургія як основа сучасної промисловості. Том I. 23-26 листопада 2020 р. - Запоріжжя: ЗНУ, 2020. - С.11.

ANNOTATION

Velikoivanenko v.S. Analysis and choice of the modes of the low temperature agitation lixiviating of bauxits.

Qualifying work of master's degree on the receipt of higher education after speciality a 136 «Metallurgy», scientific leader Yu.V. Moseyko. Zaporozhia national university, Engineering науково-навчальний institute, department of metallurgy. Zaporozhia, 2020.

The complex of researches, directed for development and perfection of technology of production of alumina at the low temperature agitation lixiviating of bauxits is in-process executed. Possibility to extend the degrees of муллітації products, and also indexes of chemical exception of silica, at гідрохімічний treatment of the activated materials is found, to reduce basic technological charges on the production of alumina.

Neat parameters of leadthrough of process regenerations, which the method of twophasic regeneration of circulating кремнелужного solution which consists in the leadthrough of карбонізації on the first stage with a selection a silox and каустифікації of carbonate solution on the second is offered on the basis of.

Keywords: SOURCE of raw materials, BAUXITS, SILOX, LOW TEMPERATURE AGITATION, TECHNOLOGY of LIXIVIATING, OBEZKREMNYUVANNYA, TECHNOLOGICAL

АННОТАЦИЯ

Великоиваненко В.С. Анализ и выбор режимов низкотемпературного агитационного выщелачивания бокситов.

Квалификационная работа магистра на получение высшего образования за специальностью 136 «Металлургия», научный руководитель Ю.В. Мосейко. Запорожский национальный университет, Инженерный научно-

учебный институт, кафедра металлургии. Запорожье, 2020.

В работе выполнен комплекс исследований, направленных на разработку и совершенствование технологии производства глинозема при низкотемпературном агитационном выщелачивании бокситов. Найдена возможность расширить степени муллитизации продуктов, а также показатели химического исключения кремнезема, при гидрохимической обработке активированных материалов, снизить основные технологические расходы на производство глинозема.

Подобраны параметры проведения процесса регенерации, на основании которых предложен способ двухстадийной регенерации оборотного кремнещелочного раствора, который заключается в проведении карбонизации на первой стадии с выделением диоксида кремния и каустифікації карбонатного раствора на второй.

Ключевые слова: СЫРЬЕВАЯ БАЗА, БОКСИТЫ, ДИОКСИД КРЕМНИЯ,
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ АГИТАЦИЯ, ТЕХНОЛОГИЯ
ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ, ОБЕСКРЕМНИВАНИЕ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ
ПОКАЗАТЕЛИ

ЗМІСТ

СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАКИ	8
ВСТУП.....	9
1 ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ТЕРМОХІМІЧНОЇ АКТИВАЦІЇ БОКСИТОВОЇ СИРОВИНИ	12
1.1 Основи технології переробки низькоякісної алюмінієвої сировини із застосуванням термічної активації.....	12
1.2 Термічна активація основних кремній мінералів бокситів	15
1.3 Роль термічної активації при отриманні глинозему з низькоякісних бокситів	24
1.4 Роль оксиду кальцію при вилуговуванні бокситового концентрату, отриманого після термічної активації бокситового сировини	29
1.5 Планування експериментів при проведенні термічної активації бокситів в способі «термохімія-Байер».....	37
Висновки по першому розділу.....	
2 ТЕХНОЛОГІЧНІ РІШЕННЯ ПО РЕГЕНЕРАЦІЇ КРЕМНЕЛУЖНИХ РОЗЧИНІВ СПОСОБУ «ТЕРМОХІМІЯ-БАЙЕР».....	42
2.1 Дослідження природи оборотних кремнелужних розчинів	42
2.2 Дослідження впливу складу оборотних кремнещелочних розчинів на показники збезкремнювання термоактивованої бокситів	48
2.3 Експериментальна перевірка першої стадії регенерації кремнелужних розчинів.....	49
2.4 Експериментальна перевірка зв'язування діоксиду кремнію в з'єднання силікатів кальцію на другій стадії регенерації розчинів.....	53
2.5 Застосування карбонізації для збезкремнювання оборотних кремнелужних розчинів.....	55
2.6 Запропонована схема двухстадійної регенерації.....	57
2.7 Методи експрес-аналізу для визначення складу алюмінатних і кремнелужних розчинів.....	60
Висновки до другого розділу	63
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	66
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАНЬ	70

ГАСН - гідроалюмосілікат натрію $\text{Na}_2\text{O} * \text{Al}_2\text{O}_3 * 1,7\text{SiO}_2 * n\text{H}_2\text{O}$;

ГКАК - гідрокарбоалюмінат кальцію;

ККД - коефіцієнт корисної дії;

μ_{Si} - кремнієвий модуль матеріалу;

$\varepsilon_{\text{SiO}_2}$ - витяг кремнезему в розчин ;

ПАТ - приватне акціонерне товариство;

УДЧ - установка десульфурації чавуну;

УПК - установка піч-ківш;

ТШС - тверда шлакова суміш.

X_S - кратність шлаку;

V - основність шлаку;

L_S - коефіцієнт розподілу сірки в металі;

n_S - ступінь десульфурації, %;

$T_{\text{роз.}}$ - температура розкладання, °С;

$T_{\text{ст}}$ - температура сталі на випуску, °С;

C_p - теплоємність сталі, МДж/т;

T - зміна температури, °С;

ШСТ - маса сталі, т;

$T_{\text{УЕ}}$ - витрата первинного умовного палива на вироблення електроенергії, т

у.п.

Актуальність теми. Стійка тенденція збільшення попиту на первинний алюміній, що знайшов широке застосування в багатьох галузях промисловості, вимагає все більшої кількості глинозему, основною сировинною базою для виробництва якого у всьому світі залишаються боксити. На відміну від світової практики, що базується на використанні бокситової сировини, придатної для переробки за способом Байера, вітчизняна глиноземна промисловість з перших днів свого існування була направлена, на залучення до сфери виробництва глинозему низькоякісної алюмінійвмісної сировини застосовно, до якого були розроблені універсальні, але енергоємні способи. Спосіб спікання для нефелинов і бокситів, комбінований паралельний спосіб Байер-спікання для бокситів. Відомим рішенням є і технологія отримання глинозему за способом «Термохімія-байер», яка пройшла не тільки глибоке наукове опрацювання, але і напівпромислове випробування. Перевагами даного способу є можливість використання висококремнистої бокситової сировини, включаючи бокситові глини, а також зниження витрат на енергоносії при випаленні замість спікання сировини. Поліпшити технологічні показники вищеописаного процесу можна за рахунок глибокого очищення оборотних кремнелужових розчинів, а також шляхом зниження кількості екологічно шкідливих викидів на стадії термічної активації бокситів.

Мета і задачі роботи. Наукове обґрунтування і розробка технологічних рішень способу «Термохімія-Байер», забезпечуючих підвищення кремнієвого модуля бокситового концентрату, за рахунок глибокого очищення оборотних кремнелужних розчинів і зниження екологічного навантаження на довкілля.

Задачі дослідження:

- Визначення ролі термічної активації бокситів в процесі їх хімічного збагачення, що включає обезкремнювання лужними розчинами та вилуговування концентрату по способу Байера;
- Вивчення особливостей дозировки оксиду кальція в процесі вилуговування бокситового концентрату по способу Байера;
- Оцінка впливу ступеню муллітизації основних кремнійвмісних

- Вибір способу регенерації оборотного кремнелужного розчину і його апаратурно-технологічного оформлення.

Об'єкт дослідження. спосіб «Термохімія-Байер».

Предмет дослідження. Дослідження технологічних прийомів способу «Термохімія-Байер», забезпечуючих підвищення кремнієвого модуля бокситового концентрату, за рахунок глибокого очищення оборотних кремнелужних розчинів.

Методи дослідження. Теоретичні та експериментальні методи досліджень і статистична обробка результатів.

Наукова новизна одержаних результатів. Запропонована інноваційна технологія передбачає розробку та застосування технологічних прийомів способу «Термохімія-Байер», забезпечуючих підвищення кремнієвого модуля бокситового концентрату.

З різних джерел інформації були зібрані та проаналізовані відомості про дану проблему; розроблено власну методику промислових досліджень; проведено ряд промислових експериментів, за результатами яких, запропоновано модернізовану технологію способу «Термохімія-Байер».

Практичне значення одержаних результатів. Запропоновано комплексне вирішення по підвищенню ефективності способу «Термохімія-Байер» за рахунок проведення двохстадійної регенерації кремнелужного розчину.

Особистий внесок дослідника. Кваліфікаційна робота магістра є самостійною роботою автора, в якій узагальнені результати теоретичних і експериментальних досліджень, отриманих в ході виконання науково-дослідних робіт. Аналіз літературних даних, моделювання технології двохстадійної регенерації кремнелужного розчину, теоретичні аспекти фізико-хімічних процесів цієї технології і узагальнення їх результатів.

Апробація результатів роботи. Основні положення і результати магістерської роботи доповідалися і обговорювалися на: XXV науково-технічній конференції студентів, магістрантів, аспірантів і викладачів ІННІ ЗНУ. *Металургія як основа сучасної промисловості. Том I* (23-26 листопада

2020 р., м. Запоріжжя); доповіли на науковому семінарі кафедри металургії Інженерного науково-навчального інституту Запорізького національного університету (2020 р., м. Запоріжжя).

Публікації. Основні результати роботи викладені в тезах XXV науково-технічної конференції студентів, магістрантів, аспірантів і викладачів ІННІ ЗНУ.

Структура та обсяг магістерської роботи. Кваліфікаційна робота магістра складається з вступу, трьох розділів, висновків, переліку джерел посилання з 36 найменувань, викладена на 80 сторінках машинописного тексту, включаючи 29 рисунків, 5 таблиць та 15 листів ілюстрованого матеріалу презентації.

1 ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ТЕРМОХІМІЧНОЇ АКТИВАЦІЇ ¹² БОКСИТОВОЇ СИРОВИНИ

1.1 Основи технології переробки низькоякісної алюмінійвмісної сировини із застосуванням термічної активації

Застосування способу термічної активації з наступним збезкремнювання обпаленого матеріалу лужними розчинами має ряд переваг в порівнянні з іншими підготовчими процесами, а саме, поряд з видаленням технологічно шкідливих домішок, використання випалу призводить до розкладання таких алюмосилікатів, як каолініт і шамозит. Це призводить до утворення добре розчинної в лугах аморфного діоксиду кремнію, а оксид алюмінію при цьому частково пасивується.

Вперше спосіб обескремнювання термоактивованої бокситу був запропонований в роботі [58]. За пропонованою технологією боксит піддається випалу в температурному діапазоні 700-1000 ° С, потім обробляється гарячим розчином каустичної луги з концентрацією 5-15%.

В роботі [59] випал проводять при температурі 900-1000 ° С, а процес збезкремнювання здійснюється при температурі 70-100 ° С з використанням 30-ти процентного розчину луги (час експозиції становить 20-30 хв). Регенерація кремнещелочного розчину здійснюється за рахунок додавання вапна або оксиду магнію, після чого розчин повертають назад в процес.

Згідно роботі [56], випал бокситового сировини пропонується проводити при температурі 600 ° С, після чого обпалений матеріал обробляється алюмінатних розчином або розчином каустичної соди. Таким чином, витяг діоксиду кремнію становить близько 80%.

У відповідність з патентом [60] боксит, обпалюється при температурі 500-600 ° С в окислювальному, відновлювальній та нейтральній атмосфері після чого обробляється нагрітим содовим розчином.

Перші випробування в укрупненому масштабі були проведені в Чехословаччині [57]. Термічна активація бокситу здійснювалася в діапазоні

940-970 ° C, після чого обпалений матеріал піддавався помелу і прямував в каскад дифузійних екстракторів. Знекремнювання забезпечувалося про принципом «противотока», таким чином нагрітий до температури 90 ° C, лужний розчин з концентрацією 15-25% (Ж:Т склало 10:1), подавався в останній екстрактор, з якого витягали обезкремнений матеріал, з першого ж екстрактора отримували насичений кремнелужний розчин. Рекомендована кількість екстракторів по вказаним способом склало 12-14. Повний цикл процесу становив 4-6 ч.

Сучасні технології по переробки низькоякісних бокситів знаходяться в тісному колаборації з процесами термохімічної обробки сировини. Найбільшого поширення ця технологія отримала в Китаї, де основні запаси бокситів відносяться до діаспоровому типу і характеризуються низькими показниками μ_{Si} .

Дослідження впливу термічної обробки на каолінит-діаспорові боксити, що включають до складу 19,4% каолініту і 4,6% кварцу ($\mu_{Si} = 4,4$) були вивчені в роботі [91] за допомогою рентгеноструктурного, термічного і диференційно-термічного аналізу. В результаті було показано, що каолінит в боксі при температурі понад 450 ° C втрачає структурну воду і перетворюється в Метакаолін, Метакаолін в свою чергу при температурах 990-1100 ° C розкладається на 2 складові: аморфний кремнезем і некристалічні глинозем, останній може утворювати муллит, якщо температура перевищує 1100 ° C. Кварц зберігає свою структурну цілісність при температурах не більше 1200 ° C. Було доведено [94], що діаспор при температурі понад 650 ° C перетворюється в α -Al₂O₃ з видаленням хімічно зв'язаної води.

Дослідні дані по проведенню термохімічної обробки низькоякісного алюмінійсодержащего сировини дозволили узагальнити рекомендовані параметри проведення процесу: крупність матеріалу 0-20 мм, температура термічної активації 1050-1100 ° C протягом 60-90 хвилин, температура знекремнювання 140 ° C при концентрації Na₂O_к 100 г/дм³. За результатами проведених лабораторних досліджень і на підставі рекомендованих параметрів процесу випалу, при проведенні лужного вилуговування термоактивованої

бокситів, було встановлено видалення близько 50% діоксиду кремнію₁₄ що дозволило збільшити μ_{Si} отриманого концентрату до 9,92. У Росії перші дослідження по обескремніюваній обпаленій низькоякісного бокситового сировини були проведені в 50-х роках минулого століття в ВАМИ (м.Санкт-Петербург) спільно з вченими Гірничого інституту [1-3, 5, 6, 38].

В роботі [45], боксит Щугорського родовища, пройшовши стадію вилучення до крупності + 2-6 мм, піддавався випалу і далі проточного обескремніюваній лужним розчином. В ході технологічного процесу при збезкремнювання обпаленого при 900–1000 ° С бокситу, кремнієвий модуль збільшився в 2 рази і склав 8,1.

На сьогоднішній день дослідженнями по термічній активації низькоякісного алюмінійсодержащего сировини займається одна з провідних наукових шкіл Гірничого університету «Комплексна переробка кольорових, рідкісних і благородних металів», очолювана професором В.М. Сізяковим, основна ідея якої полягає в попередньому термічному збагаченні вихідних бокситів, що забезпечує спрямована зміна хіміко-мінералогічного складу, що робить можливим застосування традиційних гідрохімічних способів переробки низькоякісної сировини.

Найчастіше кремнієвий модуль вибирають в якості основного показника, що визначає подальші умови переробки сировини, однак, варто враховувати і той факт, що в результаті високотемпературного випалу відбувається ряд поліморфних перетворень алюмінійсодержащего сировини і як наслідок, при підвищених температурах можливе утворення корунду, в якості кінцевого термодинамічно сталого з'єднання, стійкого до дії лужних розчинів. При збезкремнюванні такого продукту μ_{Si} підвищиться до значень, придатних для переробки концентрату за способом Байєра, однак при його вилуговування, корунд перейде в шлам. Все це говорить про те, що кремнієвий модуль може використовуватися тільки як проміжний показник ефективності.

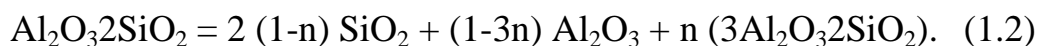
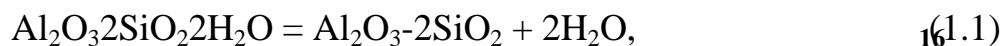
Таким чином, в якості параметра оптимізації найбільш раціонально взяти наскрізне витяг оксиду алюмінію після всіх стадій способу «термохімія-Байєр». Можна припустити, що особливий вплив на дану технологію будуть

надавати такі фактори: випалювання, збезкремнювання і автоклавного вилуговування.

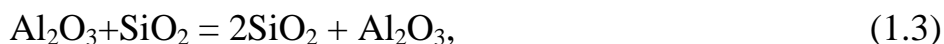
1.2 Термічна активація основних кремній мінералів бокситів

Найбільш поширеними кремнійсодержащими мінералами бокситів є каолінит, шамозит, кварц і опал. Останній з перерахованих найбільш інтенсивно розчиняється в лужних розчинах. Кварц при температурах вище 120 ° С також добре переходить в лужні розчини, проте повільніше опала і каолініту. А поведінка його шамозітов при взаємодії з лужними розчинами залежить від співвідношення ортогональної і моноклінної модифікацій і ступеня окислення [30].

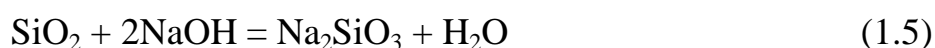
Каолінит і його аналоги відносяться до добре відомих і поширених мінералів, які застосовуються з найдавніших часів і значення яких не зменшується до теперішнього часу, а в деяких областях їх значення має суттєвий прогрес. З повною підставою до таких сфер можна віднести виробництво вогнетривів, будівельних матеріалів, в'язких композицій, наповнювачів і пігментів, а також розглядати каолінітові руди в якості низькоякісного алюмінійвмісної сировини регіонального значення [19]. Такий інтерес до каолінітової сировини пояснюється не тільки тим, що глини являють собою виключно широко поширену гірську породу, що складається в основному з мінералів підкласу шаруватих силікатів, а й рядом затребуваних властивостей, до яких можна віднести, пластичність, низьку абразивність, хімічну і термічну стійкість, а також прийнятне для виробництва глинозему зміст Al_2O_3 до 39,5% і здатність до утворення хімічно активних продуктів при відносно невисоких температурах. При цьому слід звернути увагу на можливість гидротермального модифікування каоліну, що дозволяє використовувати це явище в процесі збагачення глин [11], і його термічний розклад в діапазоні від 600 до 900 ° С, що викликає утворення активних форм метакаоліну і кремнезему по реакціях (1.1) і (1.2):



Перший із зазначених процесів дозволяє отримувати активовані добавки для розчинних та сухих будівельних сумішей, а другий створює необхідні передумови для термохімічного збагачення висококоалінітізованих матеріалів, включаючи глинисті боксити, що відносяться до перспективних видів алюмінійсодержащої сировини [89, 95, 98, 100, 101]. Високе значення зазначених процесів визначило необхідність їх всебічного вивчення, що дозволило сформулювати сучасні уявлення про механізм фазових перетворень каолініта при його термічній дисоціації, рисунок 1.1 [86]. Це дозволяє розглядати реакцію (1.2), як багатостадійний процес, який в низькотемпературній області пов'язаний з освітою аморфних форм кремнезему і оксиду алюмінію по реакції (1.3) з подальшим утворенням термодинамічно сталого муллита по реакції (1.4):



Таким чином, рівняння (1.2) можна оцінювати, як проміжний стан системи зі змінною стехіометрією щодо продуктів взаємодії, що відповідає поточній ступеня муллітизації, в якості якої може бути використано кількість Al_2O_3 , яке перейшло до складу муллита з каоліну. При цьому відмінність в хімічній активності продуктів по відношенню до лужних розчинів створює необхідні передумови для селективного вилучення кремнезему в розчин і отримання концентрату сприятливого для його подальшої переробки піро-і гідрометалургійних способами (1.5):



Добре відомо, що узагальненим показником якості алюмінійсодержащего сировини є його кремнієвий модуль, який стосовно заданих показників ізвлеченія кремнезёма і ступеня муллітізації каолинита можна розрахувати за наступним рівнянням за умови інертності муллита в подальшому технологічному процесі (1.6):

$$(\mu_{\text{Si}})_{\text{акт}} = 0,85 (1 - 3n) / (1 - n) (1 - \varepsilon_{\text{SiO}_2}), \quad (1.6)$$

де: μ_{Si} - кремнієвий модуль матеріалу, тобто масове відношення $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$; n - стехіометричний коефіцієнт в рівнянні (1.2), якому відповідає ступінь муллітізації каоліну $3n$ при n від 0 до $1/3$; $\varepsilon_{\text{SiO}_2}$ - витяг кремнезему в розчин за рівнянням (1.5).

Результати розрахунків за рівнянням (1.6) наведені на рисунку 1.2, що дозволяє говорити про теоретичну можливість істотного збільшення кремнієвого модуля продукту термохімічної обробки по відношенню до початкового значення ρ , сі каоліну, що становить для чистого матеріалу 0,85 од. Так як в пірометалургійному процесі переробки каолінітової сировини активної складової кремнезему є не тільки недовилучений аморфний SiO_2 , але і кремнезем в складі муллиту, то величина кремнієвого модуля буде визначатися сумарним вмістом оксиду алюмінію і оксиду кремнію в продукті термохімічної обробки. Розрахунок загальної (валового) значення кремнієвого модуля за рівнянням (1.7) був виконаний за аналогією з розрахунками за рівнянням (1.6), рисунок 1.3:

$$(\mu_{\text{Si}})_{\text{вал}} = 0,85 / [(1 - \varepsilon_{\text{SiO}_2}) (1 - n)] \quad (1.7)$$

Наведені результати переконливо показують можливість істотного збільшення якості продукту термохімічної обробки каоліну з отриманням концентратів, що володіють прийнятними показниками для виробництва глинозему. При цьому обов'язковою умовою досягнення високих показників такого процесу є оптимізація умов термічної і гідрохімічної обробки. Експериментальні дослідження показали можливість досягнення (р.с) акт на

рівні 8 - 10 одиниць при наступній стехіометрії рівняння (1.2), що відповідає ступеню муллітизації на рівні 50%:



В значно меншій мірі вивчена поведінка в технологічних процесах близьких аналогів каоліну, до яких відносяться мінерали групи хлорита, широко представлені в складі ряду бокситових родовищ, що призводить до їх неминучого залученню у виробництво. Вітчизняна заводська практика однозначно показує значні труднощі, що виникають при переробці подібного сировини в ході реалізованої технології виробництва глинозему, які пов'язані зі зниженим витяганням оксиду алюмінію, низькою швидкістю згущення червоного шламу і проблемами його утилізації в металургії чорних металів [74]. Це визначило необхідність вирішення комплексу питань, пов'язаних з підвищенням ефективності переробки бокситів, що містять мінерали групи каолініту, хлорита і їх аналогів. І якщо стосовно каолініта, вже склалися певні підходи для його ефективною переробки в складі бокситового сировини, то стосовно до мінералів групи хлорита такої ясності немає, і вони потребують подальшого опрацювання [72,95,98,100].

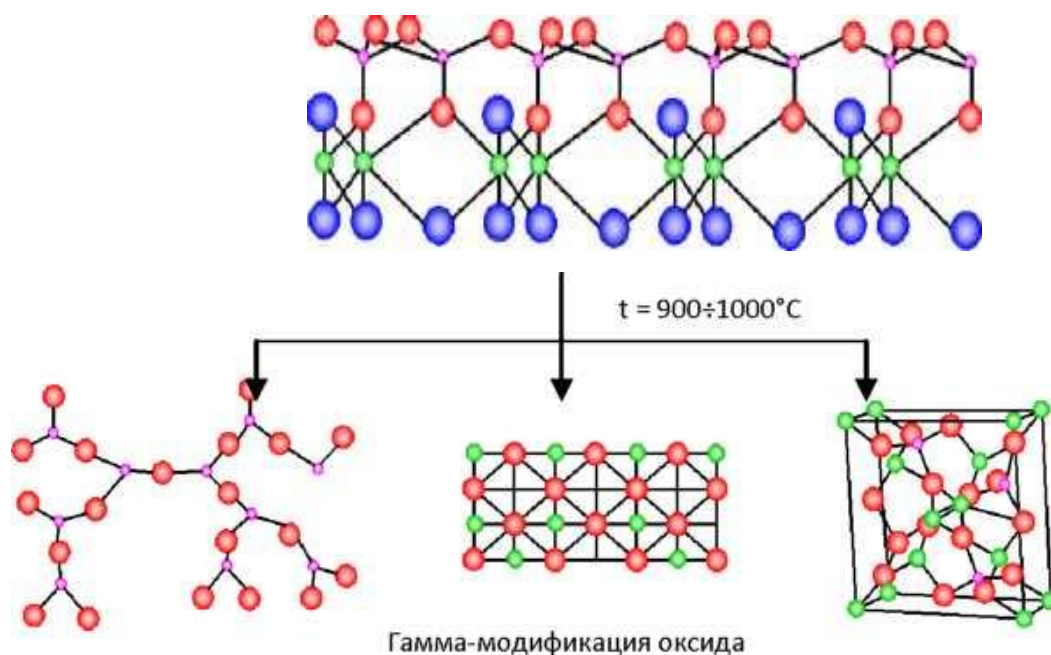


Рисунок 1.1 - Схема фазових перетворень каоліну в процесі термічної обробки

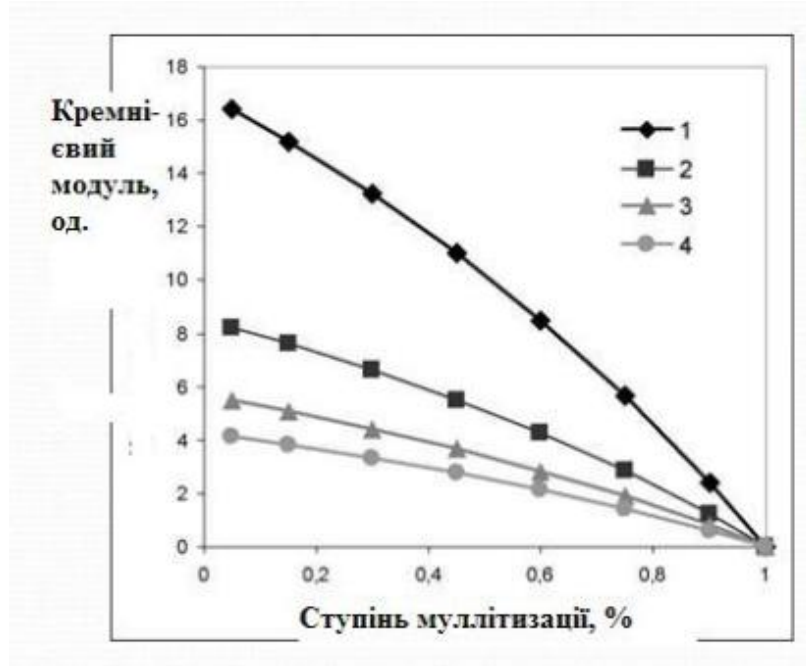


Рисунок 1.2 - Розрахунковий кремнієвий модуль $(\mu_{Si})_{акт}$ продуктів термохімічної обробки каоліну за рівнянням (1.6) в залежності від ступеня його муллітизації для показника вилучення SiO_2 в розчин (ϵ_{SiO_2}) за рівнянням (1.5): 1 - 0,95; 2 - 0,9; 3 - 0,85; 4 - 0,8

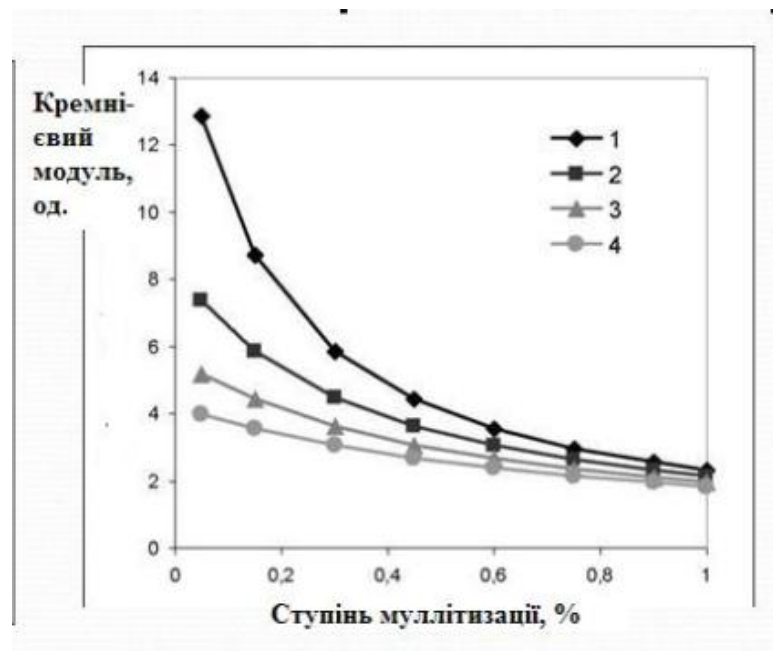


Рисунок 1.3 - Розрахунковий кремнієвий модуль $(\mu_{Si})_{вал}$ продуктів термохімічної обробки каоліну за рівнянням (1.7) в залежності від ступеня його муллітизації для показника вилучення SiO_2 в розчин (ϵ_{SiO_2}) за рівнянням (1.5): 1 - 0,95; 2 - 0,9; 3 - 0,85; 4 - 0,8

Так як в вітчизняних боксити мінерали групи хлорита представлені переважно єдиним мінеральним видом - шамозітом, то поведінка саме цього мінералу заслуговує найбільшої уваги. Для дослідження був відібрано шість проб шамозіта Курської магнітної аномалії, що представляють собою найбільш чисту різновид цього мінералу, що підтверджують результати виконаних фазових досліджень методом рентгенівської дифрактометрії та кристаллооптичних аналізу. У той же час проба містить незначну кількість супутніх мінералів (каолініту, гематиту і сідерита), генетично пов'язаних з утворенням шамозіта при формуванні кори вивітрювання під впливом екзогенних факторів, що викликають руйнування вивержених гірських порід. Зразковий склад шамозіта може бути представлений наступною формулою $(Fe_2 +, Fe_3 +) y [AlSi_3O_{10}] (OH)_2 \cdot \{(Fe, Mg)_3 (O, OH)_6\}$, що дозволяє говорити про непостійність його хімічного складу і виділення ряду мінералів групи шамозіта. Хімічний склад вивчених проб наведено в таблиці 1.1, що в повній мірі підтверджує непостійність складу природного шамозіта щодо змісту кристалічних модифікацій і заліза з різним ступенем окислення.

Таблиця 1.1 - Хімічний склад проб шамозіта Курської магнітної аномалії, що відрізняються ступенем окислення заліза

№	Вміст, % _(мас.)							Ступінь окисленості $Fe^{+3}/Fe_{\text{общ}}$	Відношення модифікацій О/М**
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	R ₂ O*	TiO ₂	ППП		
1	31,75	26,00	14,65	8,43	0,25	1,96	15,58	0,61	2,00
2	21,70	12,53	31,53	24,17	0,15	1,02	10,08	0,54	2,00
3	18,26	15,30	28,03	29,61	0,16	1,19	8,08	0,46	1,75
4	19,17	18,32	24,18	27,70	0,32	1,19	7,24	0,44	4,00
5	23,72	22,40	17,26	23,30	0,20	0,61	10,52	0,40	9,00
6	37,74	20,20	7,09	24,01	1,05	1,86	9,10	0,21	3,00

- R₂O = Na₂O + K₂O; ** (О / М) - часткове співвідношення в пробі модифікацій шамозіта різної сингонії - ортогональна / моноклінна ставлення в пробі шамозіта ортогональної сингонії до моноклінної.

При термічному дослідженні проби шамозіта в безкисневому середовищі, при швидкості нагріву зразка 10 град. в хвилину, на кривій DTG було зафіксовано чотири теплових ефекта, серед яких два супроводжувалися значною втратою маси (рисунок. 1.4), перший з яких можна пов'язати з видаленням адсорбційної води, що супроводжується зміною маси на 4,70%.

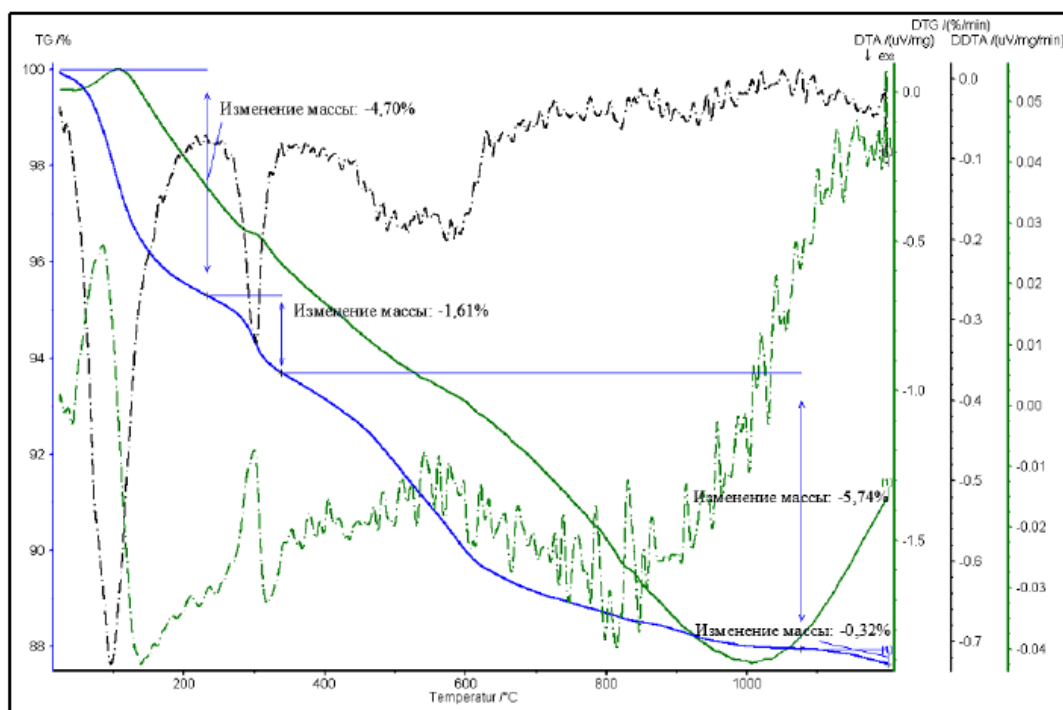
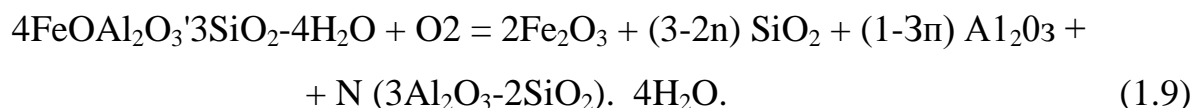


Рисунок 1.4 - Результати термічного аналізу проби шамозіта

В інтервалі температур 233-338 ° С фіксується другий ендотермічний ефект, який характеризується втратою хімічно зв'язаної води (зміна маси - 1,61%). В інтервалі температур від 338 до 1200 ° С спостерігаються невеликі ендотермічні та екзотермічні ефекти, пов'язані з процесом дегідроксілювання і супроводжуються втратою 5,74% маси, а при нагріванні понад 1077 ° С спостерігаються ендотермічні та екзотермічні ефекти (зміна маси 0,32%), пов'язані переважно з процесом кристалізації гематиту і кварцу, що підтверджується результатами рентгенодифракційного аналізу. Це дозволяє запропонувати наступну спрощену стехіометрію процесу термічного розкладання шамозіта (рівняння 1.9) для різного ступеня муллітизації продуктів:



Тоді термохимические перетворення шамозіта можна проілюструвати схемою, наведеної на рисунку 1.5.

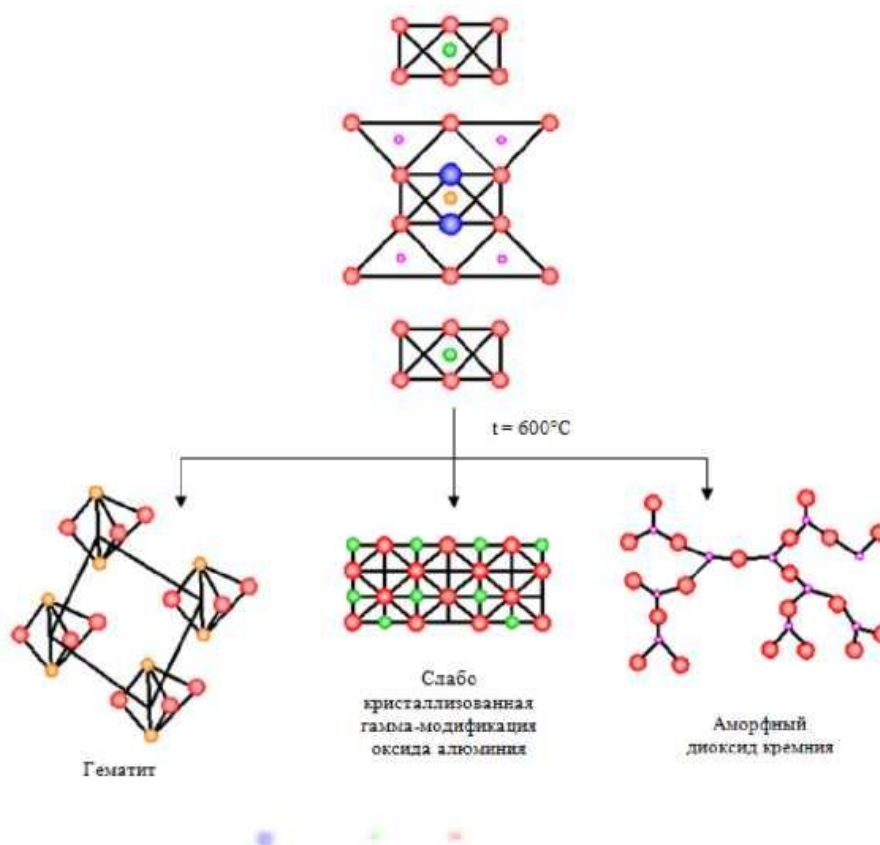


Рисунок 1.5 - Схема фазових перетворень шамозіта в процесі термічної обробки

З урахуванням стехіометрії (1.9) за аналогією з рівняннями (1.7, 1.8), розрахункові рівняння для визначення кремнієвого модуля продуктів термохімічної обробки шамозіта мають такий вигляд (1.10), (1.11), а виконані розрахунки також підтверджують можливість помітного поліпшення якості продуктів переробки шамозіта і підвищення їх кремнієвого модуля по відношенню до початкової величини, що становить 0,57 од :

$$(\mu_{Si})_{акт}^{III} = 0,85 (1 - 3n) / (3 - 2n) (1 - \epsilon_{SiO_2}), \quad (1.10)$$

$$(\mu_{Si})_{вал}^{III} = 0,85 / [(1,5 - \epsilon_{SiO_2}) (1,5 - n)]. \quad (1.11)$$

Оцінка активності продуктів термообробки шамозіта виконувалася з їхньої поведінки в стандартному хімічному процесі, що включає лужну обробку при температурі $95\text{ }^{\circ}\text{C}$, що приводить до утворення синтетичного гідроалюмосіліката натрію (ГАСН) з наступною стехіометрією $\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_3\cdot 2,4\text{SiO}_2$. Тоді в залежності від активності продуктів термічного розкладання можна очікувати зміну співвідношення $\text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2$ в твердих продуктах від мінімальних значень при низькій активності компонентів щодо освіти ГАСН до максимальних величин, що відповідають його стехіометрії при $\text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 0,42$. На рисунку 1.6 наведені результати стандартної лужної обробки чотирьох проб шамозіта з різним ступенем окислення в початковому стані і після термічної обробки при температурі $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

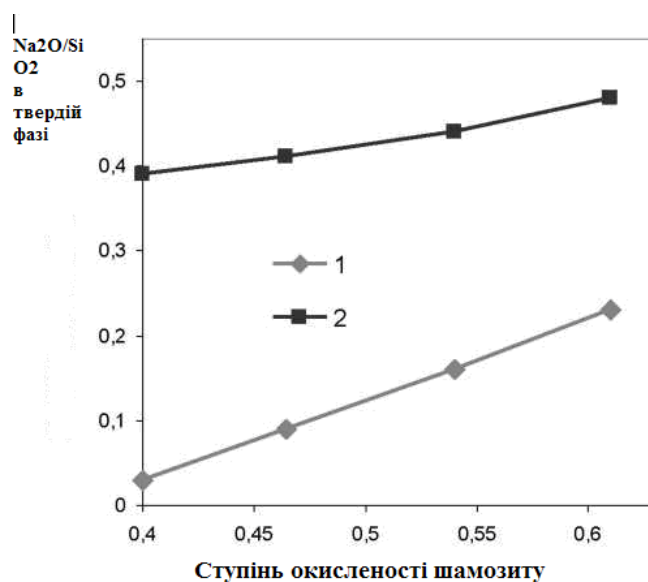


Рисунок 1.6 - Результати експериментальної оцінки активності природних і термоактивованої проб шамозіта за ступенем створення ГАСН в стандартному гідрохімічних процесі: 1 - природний шамозит; 2 - шамозит, що пройшов обробку при температурі $600\text{ }^{\circ}\text{C}$

Ці результати переконливо показують низьку хімічну активність природного шамозіта щодо освіти ГАСН в зазначених умовах і істотну активність цих же зразків після термообробки. При цьому можна встановити помітний вплив на активність шамозіта, такий мінералогічної характеристики, як ступінь окислення заліза.

Багатостадійність процесів термічного розкладання шамозіта і каолініту, дозволяє забезпечити відмінність в хімічній активності продуктів їх

термообробки, що створює необхідні передумови для селективного вилучення кремнезему в розчин і підвищення кремнієвого модуля продуктів до прийнятних значень для виробництва глинозему лужними способами [88].

1.3 Роль термічної активації при отриманні глинозему з низькоякісних бокситів

Роль термічної активації низькоякісного алюмінійсодержащего сировини вивчалася на прикладі бокситів Вежа-Вориквінское родовища [71], що характеризуються підвищеним вмістом заліза $\mu_{Si} = 3-6$. Мінеральний склад представлений БЕМІТ, каолинитом, шамозітом і гематитом. Такі боксити не можуть бути перероблені найбільш простим способом Байєра без попереднього збагачення.

Як вже було зазначено раніше, основний принцип термічного впливу на алюмінійсодержащих сировину полягає на незворотному зміні його структури, перекладі в нерівноважну поліморфную модифікацію, фіксацію неравновесного фазового складу, виникнення термічних напружень, обумовлених зміною обсягу при поліморфних і інших перетвореннях.

Зниження міцності зв'язків в кристалічній решітці, що має дефекти, призводить до зменшення енергії активації на величину $\Delta E_{\text{деф}}$. і збільшення константи швидкості реакції $K_{\text{деф}}$. за рівнянням (1.12):

$$K_{\text{деф.}} = K_{\text{ідеал.}} \cdot e^{\Delta E_{\text{деф.}} / RT} \quad (1.12)$$

Доцільність використання термічної активації бокситового сировини, зокрема, висококремністих бокситів для інтенсифікації процесу збезкремнювання і підвищення вилучення діоксиду кремнію в лужний розчин перевірялося в наступному експерименті. Як об'єкт дослідження були обрані боксити наступного хімічного складу, % мас.: Al_2O_3 - 41,00; SiO_2 - 10,35; Fe_2O_3 - 29,60; FeO - 7,40; П.П.П. - 11,65. Зразки для досліджень подрібнювалися до крупності мінус 0,147 мм.

В одному випадку вивчаються зразки піддавалися термічній активації на установці, що складається з електропечі з сілітовими нагрівачами і програмного регулятора температури, який дозволяв здійснювати підйом, стабілізацію і зниження температури за встановленим графіком. У нашому випадку швидкість нагріву і швидкість охолодження після досягнення температури 1000 ° С становили 10 ° С / хв. Відхилення точності стабілізації відтворення заданого температурного режиму не перевищувало 2%. В іншому випадку, для порівняння, боксит обескремнівався лужним розчином без попереднього випалу.

Вивчення процесу збезкремнювання бокситів лужними розчинами 150 г/дм³ Na₂O_к і співвідношенням Ж:Т = 10:1 проводилося під фторопластовою реторти, яка обігривається водяним термостатом і забезпеченою трилопатевою нормалізованою мішалкою. Частота обертів пристроями, що забезпечувала режим розвиненою турбулентності, який визначався за значенням відцентрового критерію Рейнольдса.

Відібрана в кювету проба гарячої пульпи містилася в лабораторну центрифугу, де відбувався розподіл рідкої і твердої фаз. З кювети відбиралася аліквотна частина рідкої фази на аналіз, а тверда фаза в кюветі промивалася декантацією, сушилася і аналізувалася з використанням рентгенофлуоресцентного спектрометра XRF-1800 («Shimadzu», Японія).

За результатами досліджень були побудовані кінетичні залежності ступеня вилучення (α) діоксиду кремнію в розчин в частках од. (формула (1.13) від тривалості при різних температурах процесу збезкремнювання (рисунок 1.7). α діоксиду кремнію в розчин визначалася по його кількості в бокситі і отриманому концентраті за формулою:

$$\alpha = 1 - \frac{Fe_2O_{2(бок.)} \cdot SiO_{2(кон.)}}{Fe_2O_{2(кон.)} \cdot SiO_{2(бок.)}}, \quad (1.13)$$

де Fe₂O₃ (бок), SiO₂ (бок), Fe₂O₃ (кон), SiO₂ (кон.) відповідно, вміст оксиду заліза, діоксиду кремнію в бокситі і концентраті, % мас.

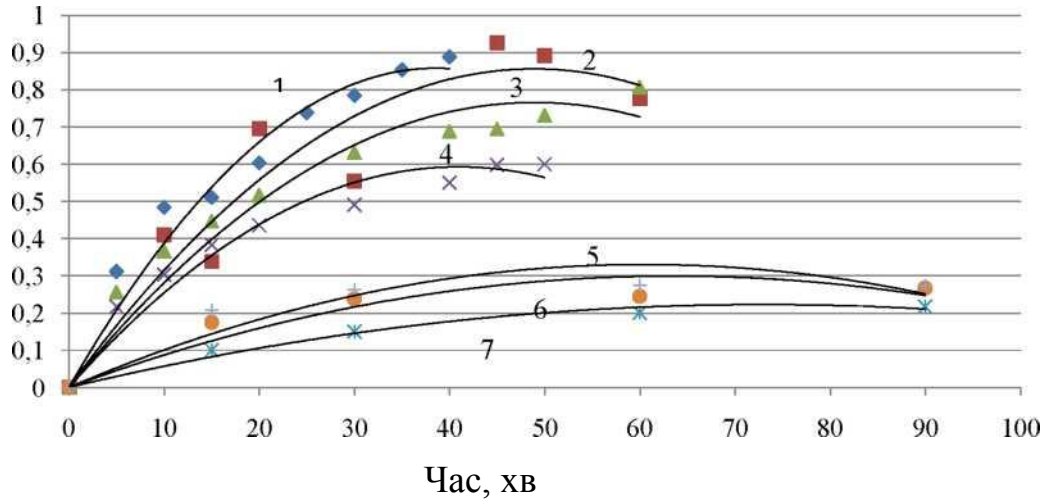


Рисунок 1.7 - Залежність ступеня вилучення SiO₂ від тривалості збезкремнювання із застосуванням термоактивації для температур: 1 - 95, 2 - 85, 3 - 75, 4 - 65 ° C і без термоактивації для температур: 5 - 90, 6 - 80, 7 - 70 ° C

На підставі раніше викладеної інформації термічна активація дійсно призводить до зростання швидкості протікання процесу збезкремнювання (рисунок 1.8).

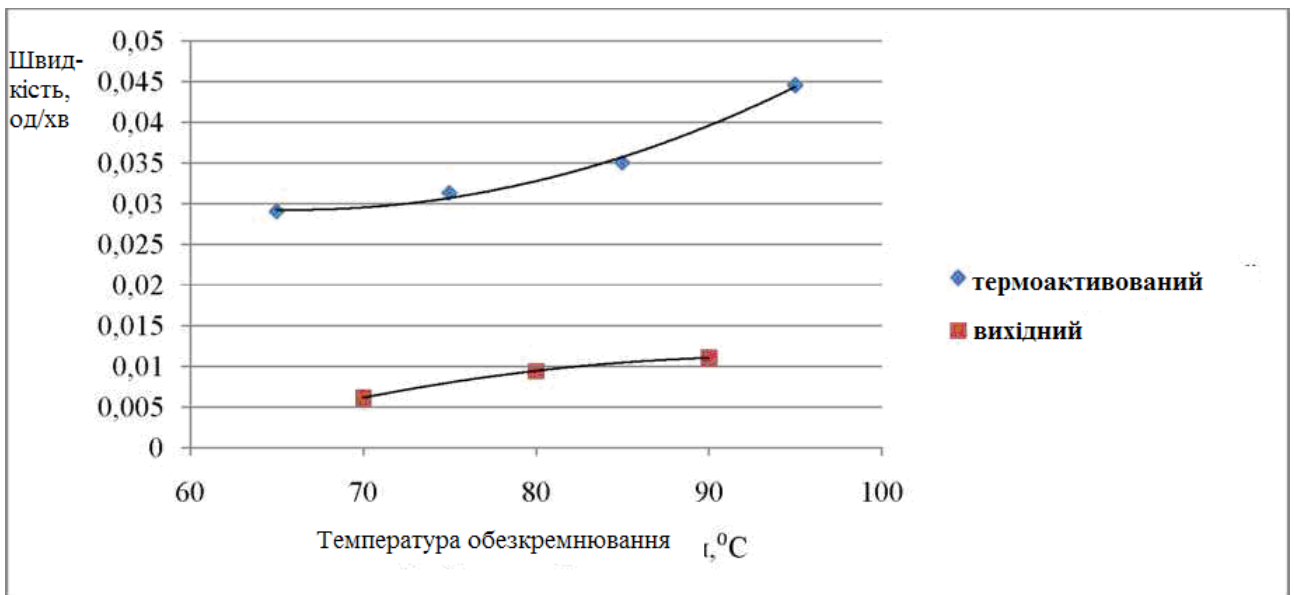


Рисунок 1.8 - Вплив термоактивації бокситів на швидкість протікання процесу збезкремнювання

Аналіз отриманої графічної залежності показав доцільність застосування термічної активації зразків вихідних бокситів, що передують їх обезкремнюванню. Спочатку (рисунок 1.7) спостерігається збільшення а для всіх взятих температур. Однак, після 60 хв проведення експерименту для

вихідного бокситу і 30-40 хв для термоактивованої бокситу відбувається зниження даного параметра, що може бути пояснено протіканням вторинних процесів, а саме освітою плівки гідроалюмосіліката натрію (ГАСН) $\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot 1,7\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ на частинках оброблюваного лугом бокситу, що надає гальмує вплив і говорить про внутрішньому дифузійному характері лімітуючої стадії процесу.

Для оцінки можливості освіти екрануючої оболонки можна скористатися критерієм піллінгу-Бедвордса (КП-Б) [33]. При збезкремнювання вихідного бокситу утворюється ГАСН може екранувати каолінит і шамозит. Для каолінита $\text{КП}_Б > 1$, що говорить про можливе утворення щільної оболонки і, отже, протікання процесу у внутрішній дифузійної області. Для шамозіта $\text{КП}_Б < 1$, що не дозволяє зробити висновок про можливе утворення щільної оболонки.

Відомо, що за величиною енергії активації ($E_{акт.}$) Можна судити про характер лімітуючої стадії: при $E_{акт.} = 40-300$ кДж / моль - кінетична область, при $E_{акт.} = 20-40$ кДж / моль - змішана область, при $E < 20$ кДж / моль - взаємодія лімітується дифузією. На підставі отриманих кінетичних залежностей вилучення SiO_2 в розчин (малюнки 1.7, 1.8) були розраховані здаються енергії активації (рисунки 1.9, 1.10).

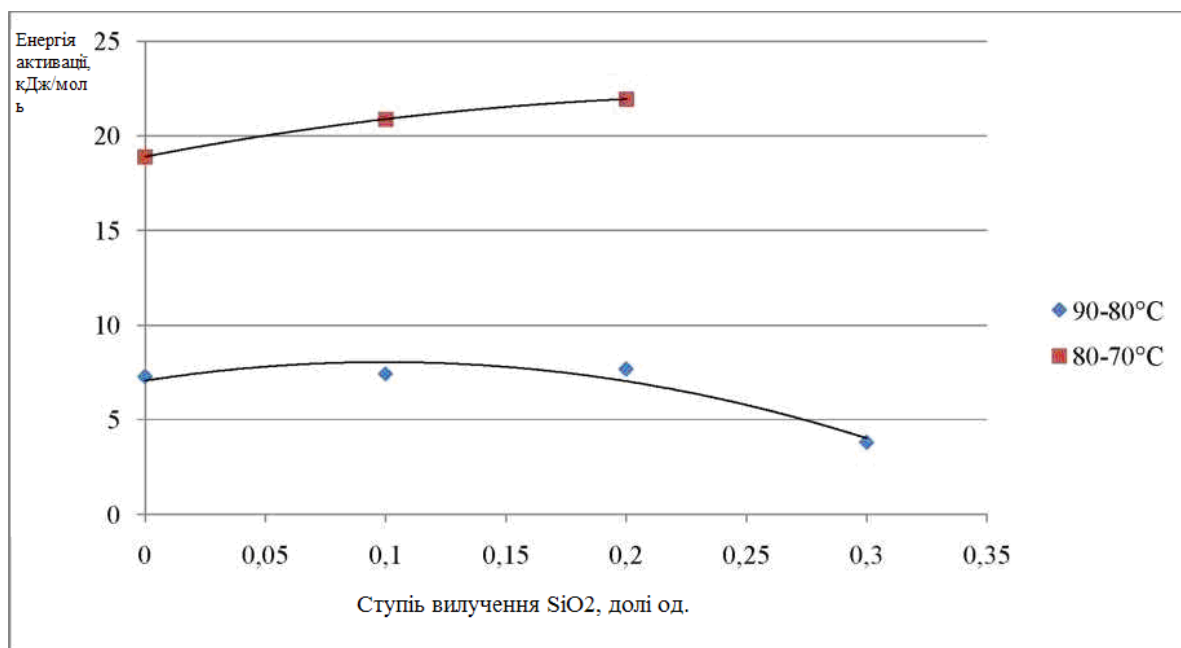


Рисунок 1.9 - Зміна уявної енергії активації для різних температурних інтервалів і ступеня вилучення для вихідного бокситу

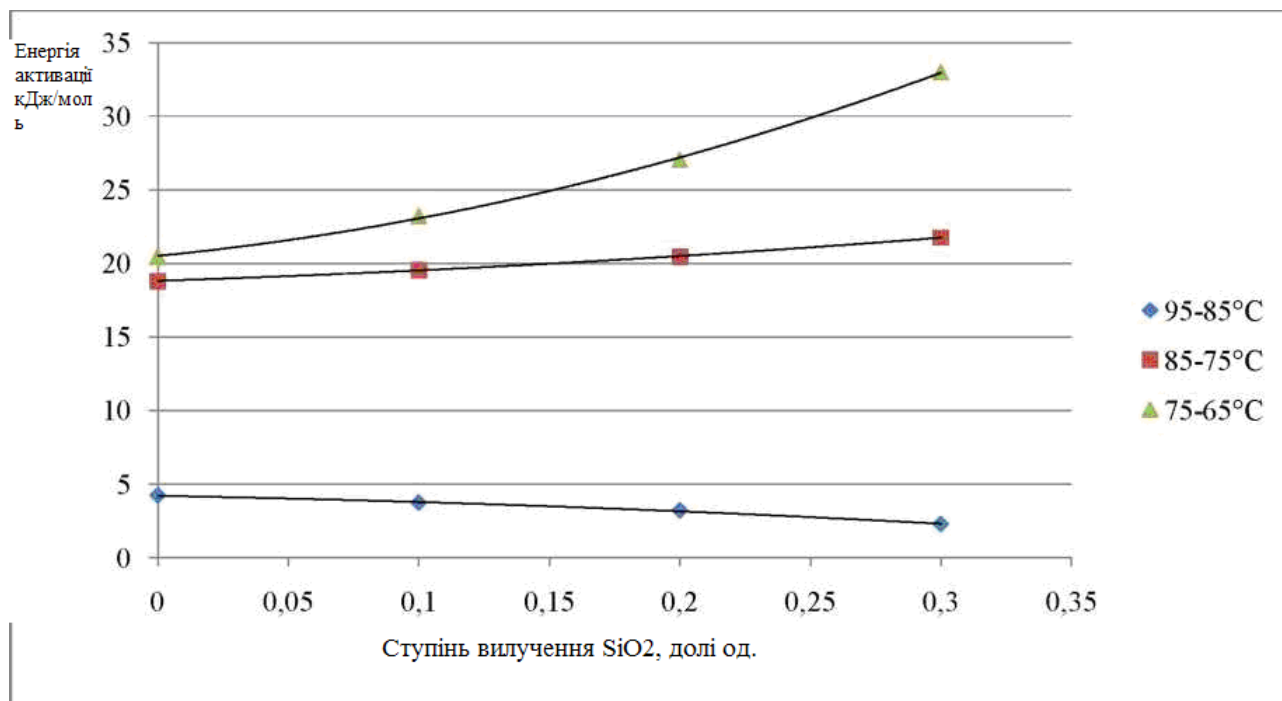


Рисунок 1.10 - Зміна уявної енергії активації для різних температурних інтервалів і ступеня вилучення для термоактивованої бокситу

Згідно рисунків 1.9 і 1.10 можна зробити висновок, що для високих температур проведення збезкремнювання (80-95 ° С), незалежно від проведення або відсутності термічної активації лімітуючої стадією, є дифузія. Зі зниженням температури, починаючи з 80 ° С, спостерігається зсув лімітуючої стадії з дифузійної області в перехідну. При зміні ступеня прореагировавшего діоксиду кремнію (до 0,3 часткою од.) Для високотемпературної області спостерігається інтенсивна взаємодія, що тягне за собою утворення ГАСН і, як наслідок, «загальмування» процесу, яке в свою чергу підтверджується зниженням енергії активації. Протилежну картину можна бачити в температурному інтервалі 80-95 ° С, де спостерігається тенденція зміщення лімітуючої стадії з дифузійної області в перехідну. На відміну від високотемпературної області, де інтенсифікується процес створення ГАСН, відбувається загальмування процесу збезкремнювання. В області нижчих температур, в результаті утворення більш пористої структури, процес гальмування має меншу дію, а зі збільшенням ступеня прореагировавшего діоксиду кремнію процес зміщується в бік кінетичної області.

1.4 Роль оксиду кальцію при вилуговуванні бокситового концентрату, отриманого після термічної активації бокситового сировини

Застосування кальцієвих сполук в якості активують добавок відомо давно. Так, наприклад, в 1933 р вперше радянським вченими Моноєвим, Цирлін і Лосєвим було встановлено, що добавка вапна інтенсифікує процес розчинення гідроксиду алюмінію при автоклавного вилуговування діаспорових і діаспор-бемітових бокситів. До цього такі боксити вважалися непридатними для переробки за способом Байєра. Оскільки домішки CaCO_3 і FeCO_3 в боксі розкладаються при варінні міцними лугами з утворенням відповідних гідроксидів, вапна додають менше. Оптимальне дозування її становить зазвичай 3-4% від ваги бокситу і визначається досвідом, так як залежить від багатьох параметрів (сировинного складу бокситу, наявності домішок, умов варіння і тд) [43].

М.Н. Смирнов досліджував активізують дії на вилуговування діаспорових бокситів при температурі 205°C нижче речовин: CaO , CaCO_3 , CaOAl_2O_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaF_2 , $3\text{CaOAl}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CaSO_4 , CaSiO_3 , CaTiO_3 . Всі перераховані сполуки, крім останнього, забезпечили витяг Al_2O_3 в діапазоні 81-90%, при введенні в шихту на вилуговування CaTiO_3 вихід Al_2O_3 склав 5%. Позитивний ефект від введення кальцієвих сполук на ступінь розкладу діаспорових бокситів можна пояснити утворенням проміжного монокальцієвого алюмінату, який при взаємодії з лужними розчинами, розкладається з утворенням $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і алюмінату натрію. Незважаючи на це, підвищені дозування вапна призводять до утворення за даними Н.І. Єрьоміна, добавка $\text{Ca}(\text{OH})_2$ також зменшує утворення трьохкальцієвого гідрограната, тим самим викликаючи зниження ступеня вилучення оксиду алюмінію в розчин.

У роботах Н.І. Єрьоміна наводяться дані про зменшення освіти екранують плівку гідроалюмосіліката натрію на беміте і діаспорі при додаванні гідроксиду кальцію за рахунок утворення з'єднання типу гідрограната з формулою $3\text{CaPA}_2\text{P}_3\text{mSiO}_2\text{nH}_2\text{P}$ ($m = 0,41,0$; $n = 5,2-4,0$), який осідає переважно на частинках трьохкальцієвого гідроалюмінату, а не на діаспорі і беміті.

В результаті досліджень В.І. Паукера було показано позитивний вплив 15% добавки вапна при автоклавного вилуговування шамозит-гематит-бемітових бокситів родовищ Середнього Тімана. Аналіз червоних шламів показав, що в складі присутні алюможелезисті гідрогранати, що говорить про скорочення втрат оксиду алюмінію. Крім цього, утворення даного типу гідрограната (замість ГАСН) зменшує втрати луку з червоним шламом.

З огляду на меншій розчинності в алюмінатних розчинах кальцієвих силікатних з'єднань, ніж лужних, а також великих запасів вапняку, окис кальцію, зарекомендувала себе як найбільш ефективна обескремніваюча добавка. Механізм процесу збезкремнювання алюмінатних розчинів при додаванні окису кальцію відбувається за такою схемою: за рахунок взаємодії окису кальцію з алюмінатних розчинами, що містять деяку кількість соди, спочатку утворюється кальцит CaCO_3 , а потім трьхкальцієвого гідроалюмінати $3\text{CaOAl}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (умовно позначається $\text{C}_3\text{АН}_6$), швидкість кристалізації которого менше швидкості кристалізації кальциту, що підтвердилося при вивченні складу і мікроструктури виділяються при збезкремнювання твердих фаз [62].

В якості альтернативної методики може бути використана карбоалюмінатная технологія збезкремнювання. В роботі [73] наведені результати промислових випробувань технології надглибокого обескремівання алюмінатних розчинів при дробової дозуванні гідрокарбоалюміната кальцію $4\text{CaOAl}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{CO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, що показують можливість підвищення кремнієвого модуля розчину на 36,2% без збільшення витрат вапна. Принципова відмінність в механізмі взаємодії вапна і гідрокарбоалюмінатів кальцію (ГКАК) з алюмінатних розчином зазначено в роботі [68]. Застосування вапна відрізняється випереджаючим освітою обескремніваючого агента $3\text{CaOAl}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ по відношенню до швидкості кристалізації SiO_2 в складі твердих растворов-гідрогранатов кальцію $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot (6-2n) \text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_3\text{ASnH}_{6-2n}$). Дійсно, OA^{\wedge} утворюється в перші 2-5 хв взаємодії вапна з алюмінатних розчином, при цьому весь кремнезем залишається в розчині. Потім йде процес досить повільно (2-3 ч) насичення $\text{C}_3\text{АН}_6$ кремнеземом. У цьому випадку

механізм збезкремнювання зводиться до дифузії кремнекислородних іонів в сформувався кристалічну решітку C_3AH_6 з подальшої обмінної реакцією:



При взаємодії ГКАК з неочищеним алюмінатних розчином протікають два паралельні процеси з порівнянними швидкостями:

1. Розчинення ГКАК і кристалізація з розчину C_3AH_6 .
2. Збезкремнювання по реакції изоморфного обміну $4(OH) \leftrightarrow [SiO_2]^+$ з утворенням гідрографтов кальцію.

Розглянутий механізм збезкремнювання а основі ГКАК, незважаючи на свою привабливість, має ряд вразливих моментів, пов'язаних з його багато стадійністю, що може провокувати різноманітні кінетичні невідповідності. Класичним прикладом такої проблеми може бути гомогенний зародишеутворення C_3AH_6 , пов'язане з його кристалізацією з розчину, по суті, є донором іонів кальцію в розчин [14].

По одному з варіантів, розробленим в Гірському університеті було розглянуто обескремнювального впливу вапна, як найбільш раціональної активізує добавки при автоклавного вилуговування діаспорових і діаспор-бемітових бокситів, з подальшим доизвлечення глинозему з червоного шламу.

Процес вилуговування розглядався в рамках технології переробки низькоякісного алюмінійсодержащего сировини термохімія-Байєр, що полягає в попередньої термічної активації вихідної сировини, вилуговування недогарка і подальшої його переробкою способом Байєра.

Для досліджень було взято термоактивованої при $1000^\circ C$ боксит Вежаю-Вориквінское родовища з $\mu_{Si} = 2,9$, на якому була підготовлена партія бокситового концентрату наступного складу, %: 74,3 - Al_2O_3 ; 6,4 - SiO_2 ; 5,8 - Fe_2O_3 ; 3,8 - TiO_2 ; 1,5 - CaO ; 0,1 - Cr_2O_3 ; 4,98 - ППП і з кремнієвий модулем 11,6. Фазовий склад термоактивованої бокситу і концентрату, отриманого на його основі наведені на рисунку 1.11:

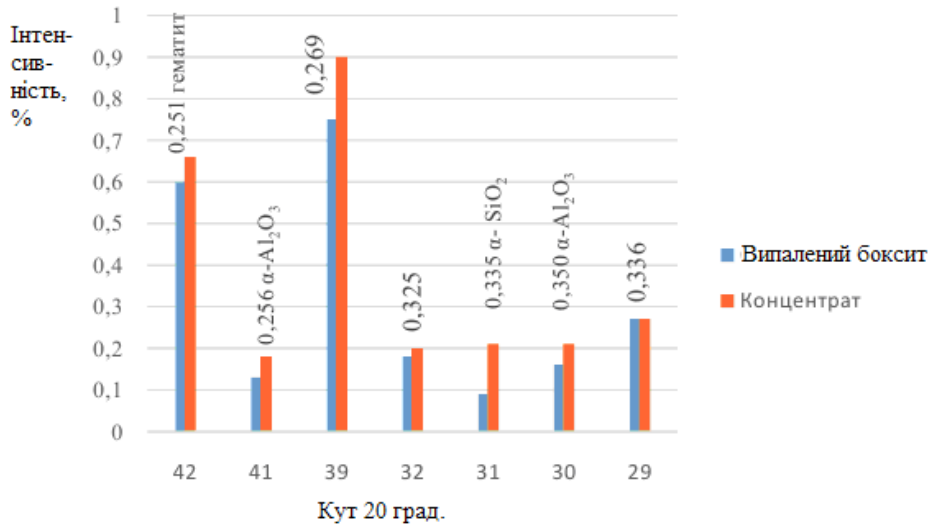


Рисунок 1.11 - Розшифровка дифрактограм складу обпаленого бокситу і концентрату

Далі для визначення вскриваємості отриманого продукту на стадії вилуговування, яке проводилося при температурі 240 ° С в автоклавах, що обертаються "через голову" в повітряному термостаті, оборотним алюмінатних розчином Na_2O_k з концентрацією 250 г/дм³ і каустичним модулем (α_k) = 3,5, отриману бокситових пульпу поділяли методом фільтрації на рідку і тверду фази. Тверда фаза, після промивання гарячою водою, піддавалася повного силікатній аналізу та визначення ступеня вилучення оксиду алюмінію, яка характеризується кількістю оксиду алюмінію, який перейшов з вихідного бокситу в алюмінатний розчин після гідрометалургійної переробки.

Ступінь вилучення Al_2O_3 по твердій фазі (γ) можна розрахувати за формулою:

$$\gamma = \left[1 - \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3_{\text{б.к.}} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3_{\text{к.ш.}}}{\text{Fe}_2\text{O}_3_{\text{к.ш.}} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3_{\text{б.к.}}} \right] \quad (1.14)$$

де Fe_2O_3 і Al_2O_3 - процентний вміст в червоному шламі (К.Ш.) і бокситовому концентраті (Б.К.),%.

Визначити витяг з рідкої фази можна за допомогою такої формули:

$$\gamma = \left[\frac{V \cdot 10^{-3} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{а.р.}} - \text{Al}_2\text{O}_3_{\text{о.р.}})}{m \cdot \text{Al}_2\text{O}_3_{\text{б.к.}}} \right] \quad (1.15)$$

де V - об'єм алюмінатного розчину, використаний для вилуговування навішування бокситу масою m , мл; Al_2O_3 - вміст оксиду алюмінію в алюмінатних (А.Р.) і оборотному (о.р.) розчинах, г/дм³; m - маса навіски бокситового концентрату, г

На рисунку 1.12 представлена графічна залежність ступеня вилучення оксиду алюмінію від дозування оксиду кальцію на стадії байєровського вилуговування.

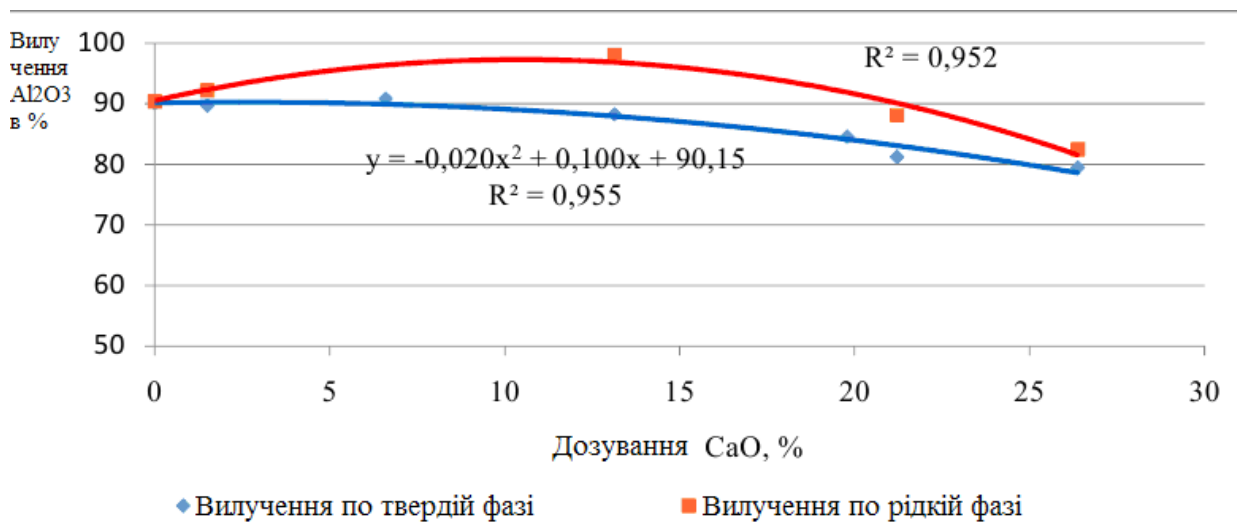


Рисунок 1.12 - Витяг Al_2O_3 (%) по твердій та рідкій фазі в залежності від дозування CaO

Проведеними дослідженнями було визначено вплив дозування оксиду кальцію в діапазоні 0-2,5% на основні показники автоклавного вилуговування (рисунок 1.13).

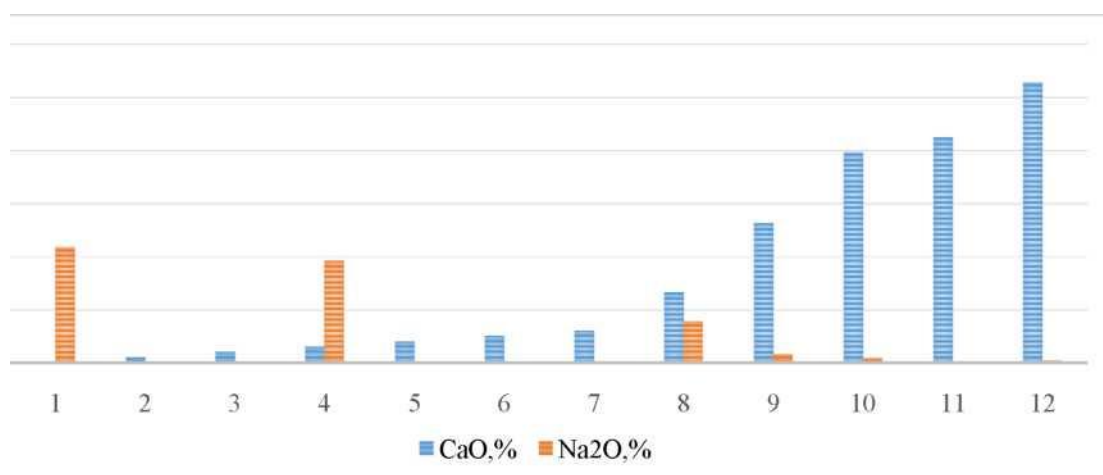


Рисунок 1.13 - Вплив дозування CaO на втрати Na_2O з червоним шламом

Було встановлено, що в міру збільшення дозування СаО знижується не тільки зміст лугу в червоному шламі, а й витяг глинозему з концентрату в розчин.

З рівняння регресії знайшли значення дозування оксиду кальцію, яке склало 2,5% від навішування бокситового концентрату, при цьому витяг оксиду алюмінію з бокситового концентрату в алюмінатний розчин склало 90,28% (або 98,80% від теоретично можливого вилучення).

Червоні шлами піддавалися рентгеноструктурному аналізу з використанням відфільтрованого випромінювання міді. На дифрактограмах червоного шламу (проби 1, 2), отриманого при вилуговуванні бокситового концентрату без додавання оксиду кальцію, велика кількість рефлексів слабкої та середньої інтенсивності (рисунок 1.14).

Розрахунок міжплощинних відстаней даних рефлексів показав, що в пробах присутні гідроалюмосілікат натрію, представлений у вигляді содаліта і канкрініта. Кількісне співвідношення визначається інтенсивністю рефлексів, для содалітового ГАСН - 0,630 нм, для канкрінітового - 0,470; 0,323 нм. Також, в пробах визначено незначна кількість гематиту (0,269 і 0,184 нм).

У пробі 3, яка відповідає дозуванню СаО- 0,5% складу червоного шламу набуває більш складну структуру: гідроалюмосілікати типу канкрініта і значно більшу кількість типу содаліта. При цьому зникає рефлекс гематиту. З'являється нова фаза типу гідросилікату кальцію (освіта гідрогранатов). Присутність α -модифікації Двухкальцієвий силікату пояснює високу інтенсивність рефлексів 0,278 і 0,265 нм. Основний фазою залишається содалітовий гідроалюмосілікат.

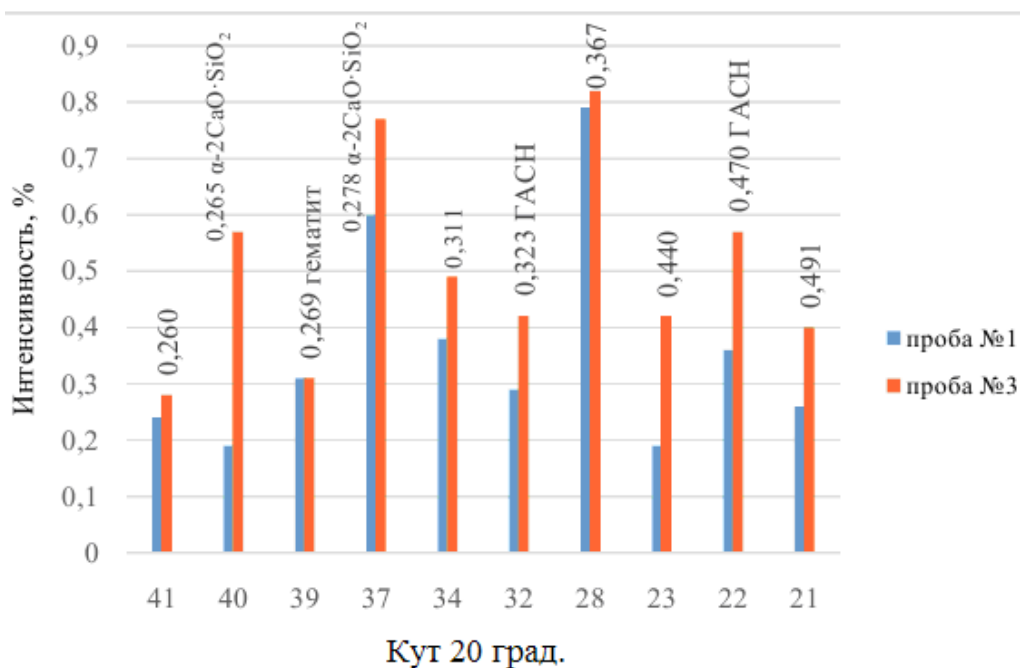


Рисунок 1.14 - Розшифровка дифрактограм складу червоних шламів, отриманих при вилуговуванні бокситового концентрату без додавання СаО (проба № 1) і з додаванням 0,5 % СаО (проба № 3)

У пробі 4, відповідної добавці СаО - 1,0%, основною фазою є содалітовий гідроалюмосілікат, однак канкрінітовий тип гідроалюмосіліката також присутствує. В вигляді дуже слабких і розмитих рефлексів з'являється гідрогранат.

Далі були проведені дослідження при поступовому збільшенні дозування оксиду кальцію (таблиця 1.2.):

Таблиця 1.2 - Кількість введеної добавки оксиду кальцію для дослідів 5-13

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

Збільшення дозування оксиду кальцію в інтервалі від 1,5 до 26,4% сприяло збільшенню кількості гідрограната, при одночасному вдосконаленні його структури. В пробі № 9 містяться: гідрогранат, ГАСН типу содаліта і зникаючий ГАСН типу канкрініта. Починаючи з дозування оксиду кальцію більше 13% отримують свій розвиток добре окристалізованої гідрогранат ($a = 1,244$ нм) і Na-Ca гідроалюмосілікат ($a = 1,138$ нм) (рисунок 1.15).

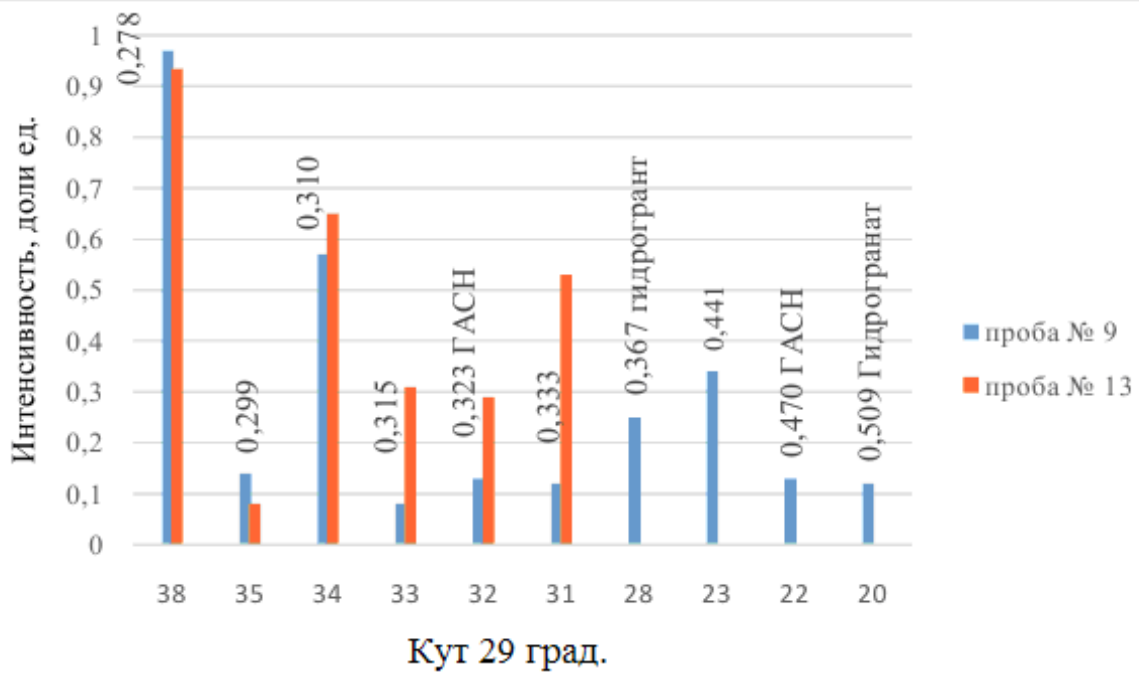


Рисунок 1.15 - Розшифровка дифрактограм складу червоних шламів, отриманих при вилуговуванні бокситового концентрату з додаванням: 6,6% CaO (дослід №9) і 26,38% CaO (дослід №13)

Для можливого довилучення глинозему з червоного шламу було проведено їх вилуговування при температурі 95 ° С розчином $\text{Na}_2\text{O}_{\text{yc}}$ з концентрацією 50 г/дм³ (при Ж:Т = 5: 1). В результаті вихід Al_2O_3 склав 25-29% Al_2O_3 від змісту його в червоному шламі, що відповідає 5-6% від вмісту в бокситовому концентраті. Також, в результаті вилуговування вдалося частково перевести карбонатную луг в каустичну.

Аналогічні дослідження проводились на бокситах Ухтинського родовища. Після випалу бокситу при 975 ° С, був напрацьований концентрат наступного складу, %: 1,03 - ППП; 52,94 - Al_2O_3 ; 2,38 - SiO_2 ; 33,37 - Fe_2O_3 ; 0,47 - CaO; 3,50 - TiO_2 ; 0,03 - Na_2O і $\mu_{\text{Si}} = 22,2$. Вилуговування концентрату проводилося оборотним розчином ($\alpha_{\text{к}} = 3,5$) протягом 2 год при температурі 240 ° С з різними добавками оксиду кальцію (рисунок 1.16).

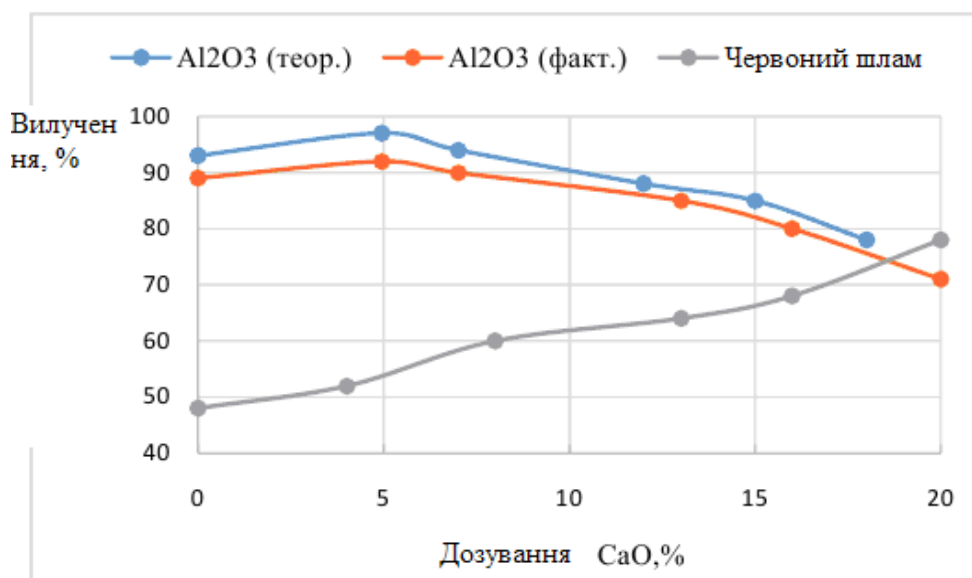


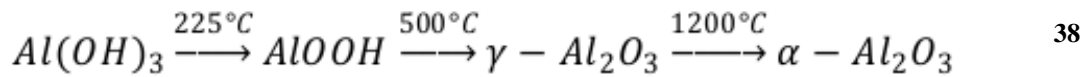
Рисунок 1.16 - Вплив дозування вапна на витяг Al_2O_3 і вихід червоного шламу

Експериментальні дані наочно показали залежність зміни вилучення оксиду алюмінію при збільшенні дозування оксиду кальцію, а також збільшення виходу червоного шламу.

1.5 Планування експериментів при проведенні термічної активації бокситів в способі «термохімія-Байєр»

При проведенні термічної активації бокситів слід враховувати безліч факторів, серед яких до основоположних можна віднести початковий склад бокситів, умови випалу, наявність технологічно шкідливих домішок. Вихідний склад бокситів багато в чому визначає поведінку матеріалу при випалюванні, а саме ті фазові перетворення характерні для боксітообразуючих мінералів певних родовищ. Добре відомо, що найбільш поширеними глиноземсодержащими мінералами алюмінійсодержащої сировини є корунд, діаспор, беміт, гіббсит, структурні перетворення яких при термічній активації визначають умови подальшого переділу бокситів при отриманні глинозему. Загальноприйнято вважати, що при гідрохімічних процесах корунд ($\alpha-Al_2O_3$) інертний. Однак, погано окристалізованої (рентгеноаморфний) корунд розчиняється в лужних розчинах.

У спрощеному варіанті фазовий перехід гідроксиду алюмінію в оксид алюмінію можна уявити за такою схемою [53]:



Як вже було зазначено раніше, однією з відмінних характеристик способу «термохімія-Байер» є переклад гідроксиду алюмінію в гамма-модифікацію, що володіє властивістю обмеженою розчинності в лужних розчинах при низьких температурах (не автоклавні умови). Добре окристалізованої альфа-модифікація оксиду алюмінію (корунд) являє собою термодинамічно стійке з'єднання, практично повністю інертне до лугів.

На ступінь переходу γ - Al_2O_3 в α - Al_2O_3 впливає не тільки температурний режим, а й також наявність домішок в складі бокситу, що наочно показує експеримент, проведений при термічній обробці чистого гідроксиду алюмінію і бокситу Вежаю-Вориквінское родовища (рисунок 1.17). При одній і тій же температурі ступінь переходу γ -модифікації оксиду алюмінію в α -модифікацію істотно відрізняється. Це говорить про визначальний вплив боксітообразуючих мінералів на процес протікання фазових перетворень.

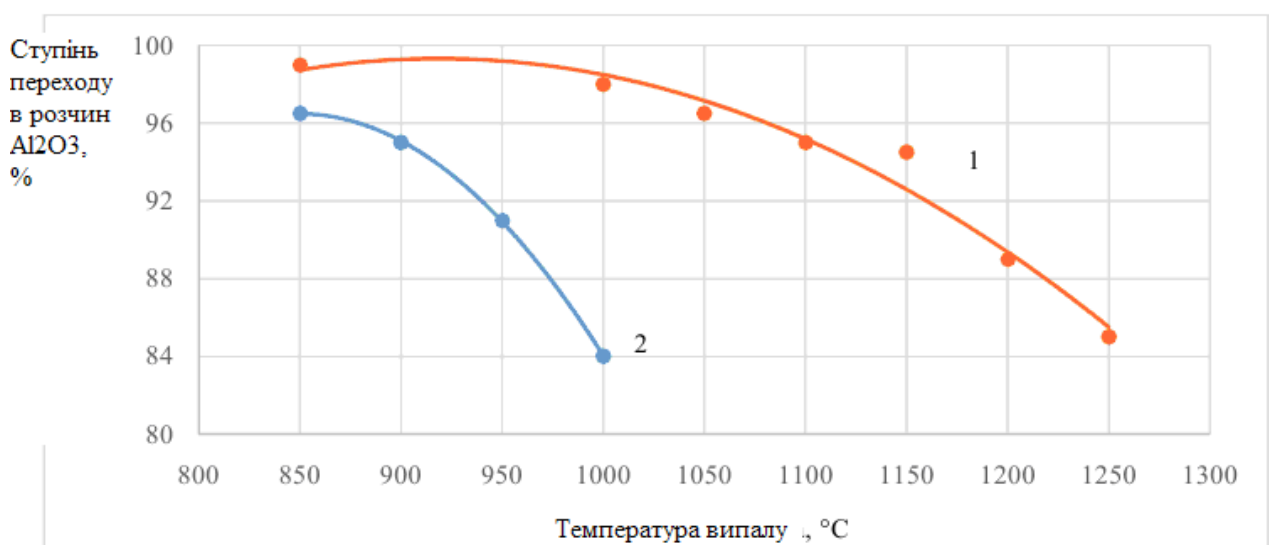


Рисунок 1.17 - Ступінь переходу Al_2O_3 в розчин при стандартному вилуговуванні гідроксиду алюмінію (1) і бокситу Вежа-Вориквінское родовища (2) в залежності від температури випалу

Для визначення компонентів, що визначають умови переходу $\gamma \rightarrow \alpha$ модифікацію Al_2O_3 , були проведені спеціальні дослідження: глинозем піддавався випалу в діапазоні температур 1000-1250 ° C, після чого зразки були піддані 2-х годинного автоклавного вилуговування розчином 250 г/л Na_2O_k при

температурі 240 ° С, а решта тверда фаза піддавалася рентгеноструктурному аналізу. В результаті було відзначено, що пасивація чистого оксиду алюмінію при випалюванні в даних умовах починається при температурі понад 1000 ° С, а при 1050 ° С і більше вона отримує значний розвиток. Однак слід зауважити, що утворюється, погано окристалізованої α -модифікація досить добре розкривається в автоклавних умовах.

Для визначення домішок, що впливають на процес утворення корунду, була запланована серія дослідів. У зразки промислового $\text{Al}(\text{OH})_3$, пекучого при температурі 1000 ° С вносилися добавки в кількості 1% за планом (таблиця 1.3). На підозра була взято 16 з'єднань, які могли гіпотетично впливати на процес фазових перетворень оксиду алюмінію.

З метою оптимізації дослідження було обрано наднасичене план проведення експерименту [27], що дозволяє при постулюванні що не всі добавки вплинуть, скоротити число дослідів до 12. При цьому план, за яким вносилися добавки, характеризувався мінімальної неортогональної для виділених лінійних ефектів (дисперсія дорівнює 13,1).

Таблиця 1.3 – План внесення добавок

Добавка	Дослід №											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Fe_2O_3	+	-	+	-	-	+	-	+	+	+	-	-
Cr_2O_3	+	-	-	+	-	-	+	-	+	+	+	-
MgO	+	-	+	+	+	-	-	-	+	-	-	+
CaO	+	+	+	+	-	-	-	+	-	-	+	-
TiO_2	+	-	+	-	+	+	+	-	-	-	+	-
CoO	-	-	-	+	-	+	+	+	+	+	-	-
H_2SiO_3	-	-	+	+	+	-	+	-	+	-	+	-
CaF_2	+	+	+	+	-	-	-	+	-	-	+	-
NaF	+	+	-	-	-	+	-	-	+	-	+	+
AlF_3	+	-	-	-	+	-	-	+	-	+	+	+
NaOH	-	-	+	+	+	+	-	-	+	+	-	-
Na_2CO_3	-	-	+	-	+	+	+	+	+	-	-	-
Li_2CO_3	+	+	-	+	+	+	-	-	-	+	-	-
K_2SO_4	-	-	+	+	-	+	+	+	-	-	+	-
NaCl	+	+	-	-	+	-	+	+	+	-	-	-
KCl	+	-	-	+	-	+	+	+	-	-	-	+

На підставі результатів вилуговування випалених зразків з різними добавками, а також рентгеноструктурного і кристаллооптичних аналізів проводили ранжування для визначення вмісту α - Al_2O_3 , що визначається у

відсотках. На підставі проведеного статистичного аналізу були виявлені добавки, що впливають на фазові перетворення оксиду алюмінію. На ряду з наявної апріорної інформацією про позитивний вплив фтористих з'єднань на процес утворення α - Al_2O_3 , було встановлено аналогічне вплив оксидів заліза і хрому, що входять до складу бокситів певних родовищ. З іншого боку, на ряду з загальновідомими оксидом натрію і сполуками літію інгибіруючим дію має діоксид титану.

Висновки по першому розділу

1. Основними кремнійвмісними мінералами бокситів є каолінит і шамозит. При проведенні стадії термічної активації, реакції термічної дисоціації даних мінералів слід оцінювати як багатостадійний процес, який в низькотемпературній області пов'язаний зі створенням аморфних форм кремнезему і оксиду алюмінію, з подальшим утворенням термодинамічно сталого муллита. Ступінь муллітизації обпаленого бокситу визначає подальші умови переділу такого матеріалу на глинозем.

2. Істотними факторами, що забезпечують селективність технологічного процесу щодо оксидів кремнію і алюмінію є природа вихідних мінералів, температура і тривалість термообробки, що призводять до відмінностей в ступені муллітизації продуктів, а також показники хімічного вилучення кремнезему при гідрохімічній обробці активованих матеріалів.

3. Виконаний аналіз і експериментальні дослідження дозволяють говорити про суттєве підвищення активності гідратованих алюмосилікатів на прикладі мінералів каолінітового і шамозітового ряду при проведенні стадії термічної активації в інтервалі 600-900 ° С, яка супроводжується утворенням аморфних форм оксиду алюмінію і кремнію.

4. Термічна активація низькоякісної алюмінійвмісної сировини дозволяє підвищити в 3 рази швидкість протікання процесу збезкремнювання, а також збільшити ступінь вилучення діоксиду кремнію з термоактивованої матеріалу в 2-3 рази.

5. Найкращий показник температури збезкремнювання термоактивованих бокситів знаходиться в інтервалі температур 85-95 ° С, що дозволяє витягти до 90% SiO₂. При температурі 95 ° С зберігається ступінь вилучення діоксиду кремнію на рівні 90%, проте скорочується тривалість протікання процесу, що вносить обмеження на тривалість розділення твердої і рідкої фаз.

6. На підставі отриманих даних можна зробити припущення про зменшення величини енергії активації за рахунок механічного активування твердих тіл, наприклад, в результаті тонкого подрібнення з наступним протіканням хімічної реакції.

7. При проведенні експериментів по вилуговуванню термоактивованого бокситового концентрату з внесенням дозувань оксиду кальцію в діапазоні 0-26% була помічена залежність зміни вилучення оксиду алюмінію при збільшенні дозування оксиду кальцію, а також збільшення виходу червоного шламу. Також, було встановлено найкращий показник дозування оксиду кальцію, який склав 2,5% від навішування бокситового концентрату, при цьому витяг оксиду алюмінію з бокситового концентрату в алюмінатний розчин склало 90,3% (або 98,8% від теоретично можливого вилучення).

2 ТЕХНОЛОГІЧНІ РІШЕННЯ ПО РЕГЕНЕРАЦІЇ КРЕМНЕЛУЖНИХ РОЗЧИНІВ СПОСОБУ «ТЕРМОХІМІЯ-БАЙЕР»

2.1 Дослідження природи оборотних кремнелужних розчинів

Як згадувалося раніше, при переробці певними способами глиноземсодержащих порід і мінералів виходять алюмінатних розчини, до складу яких поряд з глиноземом входять різні домішки і перш за все діоксид кремнію [28]. Відзначено, що більш концентровані по Al_2O_3 алюмінатні розчини здатні містити більшу кількість кремнезему, ніж розбавлені розчини. Так, метастабільні натрієві алюмінатних розчини з концентрацією 50-60 г / дм Al_2O_3 содержат 0,7-1,3 г / дм SiO_2 , а при збільшенні концентрації до 100 і 270 г / дм Al_2O_3 , зміст SiO_2 збільшується відповідно до 3-4 і 21 г / дм [14].

На практиці, як правило, намагаються досягти рівноважної концентрації кремнезему, на досягнення якої впливають такі чинники: концентрація розчину, температура, присутність солей лужних металів, структура використовуваної затравки і т.д. Також, в процесі збезкремнювання, велике значення має час, що витрачається на очищення розчинів: чим вище швидкість збезкремнювання розчинів, тим менший час витрачається на цей процес. Істотний вплив тут мають швидкість перемішування, температура, кількість і питома поверхня затравки, її природа. Для того, щоб знизити вміст кремнезему в одержуваному глиноземі до меж, зазначених у технологічних вимогах [49] алюмінатних розчини перед розкладанням, піддають обескремнюванню, сутність якого залежить від способу переробки глиноземвмісної сировини, для чого використовуються два принципових методи:

1. Збезкремнювання з виділенням в осад $ГАСН-Na_2O \cdot Al_2O_3 (1,5-2) \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$ (в промисловості, таким чином отримують розчини, у яких кремнієвий модуль зазвичай 250-350).

2. Збезкремнювання з виділенням в осад сполук, менш розчинних, ніж ГАСН, за допомогою різних хімічних добавок (спосіб отримання розчинів з високим кремнієвим модулем).

Так, при переробці бокситів за способом Байєра, що характеризуються низьким вмістом діоксиду кремнію, знекремнювання, що утворюються в процесі вилуговування, алюмінатних розчинів відбувається на стадії поділу рідкої і твердої фази в згущувачах. Позитивний вплив на цей процес надають розбавлення алюмінатних розчинів, робота грибового пристрою і наявність твердої фази червоного шламу, що виконує роль затравки. При цьому кремнезем розчину зв'язується в малорозчинні сполуки у вигляді гідроалюмосіліката натрію і відділяється від розчину разом з червоним шламом.

При отриманні глинозему способом спікання незалежно від того, спікається чи трьохкомпонентна бокситова шихта або двокомпонентна шихта на основі нефелинов, алюмінатних розчини, що утворюються при вилуговуванні спёков, піддаються карбонізації і це накладає на склад алюмінатних розчинів більш жорсткі вимоги щодо утримання діоксиду кремнію. Знекремнювання таких розчинів проводять в дві стадії: на першій стадії, що проводиться в автоклавних умовах, виділяється гідроалюмосілікат натрію, а на другій стадії при додаванні вапняного молока додатково виводиться у вигляді кальцієвих алюмосилікатів діоксид кремнію. При переробці нефелінового сировини, слід враховувати і такий фактор, як освіта не тільки натрієвої, але і калієвої лугу, які по-різному впливають на процес обескремнювання.

Існує три основні підходи по обескремнюванню з створенням ГАСН:

1. Тривале нагрівання алюмінатних розчинів в ізотермічних умовах без будь-яких добавок або в присутності натрієвого або калієвого гідроалюмосіліката, що виконує роль затравки.

2. Знекремнювання при атмосферному тиску в присутності затравки, що складається з ГАСН або речовин, структура яких близька до нього.

3. Знекремнювання з великим розведенням розчину (цей прийом часто використовується для знекремнювання алюмінатних розчинів в способі Байєра) [14,62].

У міру розвитку нових галузей промисловості і технологій в цілому, все більше розширюються сфери можливого застосування чистих гідроксидів алюмінію і оксиду алюмінію, в тому числі застосування останній для отримання електролітичного алюмінію спеціальної чистоти, в зв'язку, з чим виникає необхідність отримання глинозему з мінімальним вмістом SiO_2 . З цією метою були розроблені різні варіанти глибокого збезкремнювання алюмінатних розчинів як в одну при більш високих температурах (175- 200 ° С), так і в дві стадії при низьких температурах (98-100 ° С) і з застосуванням лужного гідроалюмосіліката на першій стадії, і потім, вапна або інших кальційсодержащих з'єднань.

Знекремнювання є складним хіміко-технологічним процесом, при здійсненні якого виникає ряд питань, які потребують вирішення, зокрема визначення:

1. розчинності лужного гідроалюмосіліката в лужних і алюмінатних розчинах,
2. суті механізму збезкремнювання при різних способах отримання глинозему, межі і умов переходу кремнезему в тверду фазу,
3. виявлення природи і кількості втрат луги і глинозему, що супроводжують процес збезкремнювання.

У промислових умовах межа видалення SiO_2 з алюмінатних розчинів залежить від застосовуваного методу збезкремнювання. Для вибору того чи іншого способу збезкремнювання треба розташовувати величиною істинної розчинності в даних умовах осаджаючогося лужного гідроалюмосіліката (або іншого алюмосилікатного з'єднання), яка і визначає в кінцевому рахунку глибину збезкремнювання і може бути оцінена по концентрації SiO^{\wedge} в рівноважному розчині [62].

Дослідженням системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ в областях за концентраціями близьким для алюмінатних розчинів стосовно технологіям виробництва глинозему займалися багато авторів [43,62]. Для високомодульних аналогічних розчинів ця система детально вивчена в роботах В.М. Сізякова. З огляду на своєрідність розчинів, що утворюються при

переробці висококремнистих бокситів за способом «Термохимия-Байер», а саме: підвищений вміст лугу, при відносно малому вмісті діоксиду кремнію і оксиду алюмінію, було необхідно провести додаткові дослідження. Такі розчини мало вивчені і відрізняються своєрідністю поведінки (таблиця 2.1) Кремнієвий модуль вивчаємих розчинів змінювався від 0,55 до 0,14.

Таблиця 2.1 - Характеристика розчинів для різних способів здобуття глинозему

Характеристика розчину	SiO ₂	Каустичний модуль α _к	Кремнієвий модуль μ _{Si}
1. Спосіб здобуття глинозема по Байеру			
Розчин після обезкремнювання	0,5	1,65	250-350
2. Байер-спікання			
Розчин після вилуговування	4-5	1,4-1,6	26-38
Розчин після обезкремнювання	0,2-0,3		500-650
3. Переробка нефелінового спеку			
Розчин після вилуговування	2-3	1,4-1,5	26-50
Розчин після обезкремнювання	0,1-0,2		500-800
4. Спосіб "Термохимия-Байер"			
Кремнелужний розчин	10-12	30-50	0,14-0,55
Зворотний	сліди		-

На кінетику процесу збезкремнювання позитивно впливає збільшення температури, а також присутність центрів кристалізації, а саме будь-якої твердої фази, що містить ГАСН (червоний шлам, шлами після вилуговування спека і збезкремнювання розчинів та ін.) [75] (таблиця 2.2).

Таблиця 2.2 - Вплив температури і вноситься затравки на час збезкремнювання

Температура, °C	Добавка	Час, хв.	SiO ₂	Каустичний модуль α _к	Кремнієвий модуль μ _{Si}
175	-	120	2,8	1,6	350-400
175	25 г/дм ³ ГАСН	100			
150		160			
125		240-300			
105		300-360			≤300

З метою детального вивчення можливості регенерації оборотних кремнелужних розчинів були заплановані серії дослідів. Розчини наступного складу: Na₂O_к = 150 г/дм³; SiO₂ = 7,78 г/дм³ і Al₂O₃ з концентрацією 2,07-3,74 г/

дм³, готувалися з використанням наступних реактивів, марки ХЧ: одноводного кремнієвої кислоти, гідроксиду натрію, гідроксиду алюмінію. Раніше було встановлено, що в аналогічних системах при температурі 25 ° С для досягнення рівноважного стану досить 120 годин [29]. Знаючи про скорочення часу досягнення рівноваги при підвищенні температури, проте була запланована тривалість проведення експерименту незалежно від температури (25–70 ° С) - 168 г. У кожному конкретному випадку проводилося по 6 паралельних дослідів.

Автоклави, об'ємом 75 см³ (рисунок 2.1), виготовлені з нержавіючої сталі і заповнені досліджуванним розчином на 2/3 свого об'єму, закріплювалися на хрестовині, вміщеній в повітряний термостат, що дозволяло здійснювати обертання автоклавів зі швидкістю 0,25 об/сек.



Рисунок 2.1 - Установка і автоклав для визначення рівноважного складу лужних силікатних розчинів, що містять алюмінат натрію

По закінченню експерименту, вміст автоклавів перемістилося в поліетиленові кювети і поділялося центрифугуванням на рідку і тверду фази. Рідка фаза аналізувалася на утримання Na_2O_k , Al_2O_3 і SiO_2 , а тверда фаза після промивання декантацією холодною водою в кількості Ж:Т = 3:1, і потім етиловим спиртом зневоднюється при 105 ° С в сушильній шафі. Фазовий склад осаду розшифровувався за даними кристаллооптичних і рентгеноструктурного аналізів. В якості критерію для визначення переходу з метастабільного в термодинамічно стійкий стан кремнещелочного розчину було вибрано відношення кремнієвого модуля розчину після проведення

експерименту розчину до кремнеовому вихідного розчину. Результати експерименту представлені на рисунку 2.2.

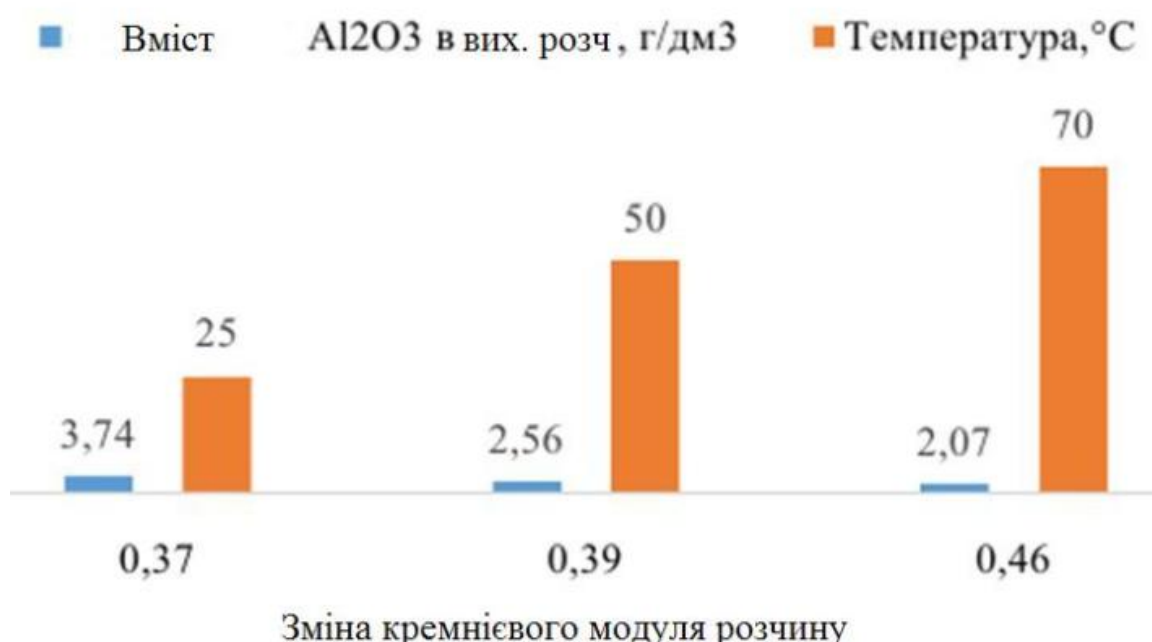


Рисунок 2.2 - Залежність зміни кремнієвого модуля від температури і концентрації Al_2O_3 в вихідному розчині

Аналіз твердих фаз дозволив встановити, наявність двох типів ГАСН: типу содаліта у вигляді основної маси і типу канкрінита, а розрахунок вагового співвідношення в твердій фазі діоксиду кремнію до оксиду алюмінію в середньому склав 1,07, що підтверджує раніше висловлену припущення про те, що перша стадія збекремнювання протікає з утворенням ГАСН складу, близького до формули $Na_2O-Al_2O_3-1,7-SiO_2-nH_2O$.

Перехід з метастабільного в термодинамічно стійкий стан кремнещелочних розчинів відбувається шляхом кристалізації твердої фази в вигляді гідроалюмосіліката натрію, при цьому рідка фаза збіднюється за змістом таких компонентів як: Na_2O , Al_2O_3 і SiO_2 , а концентрація цих компонентів в розчині досягає рівноважного стану. З урахуванням того, що в даних розчинах луг і діоксид кремнію присутні в надлишку по відношенню до оксиду алюмінію, то саме зміст Al_2O_3 , а не температура, змінна в інтервалі 25-70 ° C, буде надавати основний вплив на процес збекремнювання при регенерації розчинів. Виходячи з рисунка 2.2 можна констатувати, що найкращі показники процесу збекремнювання будуть характерні для розчинів, в яких найменше вміст оксиду алюмінію (2,07 г/дм³), так як у міру збільшення вмісту Al_2O_3 в

початкових розчинах спостерігається підвищення розчинності, як і₄₈ для алюмінатних розчинів, діоксиду кремнію.

2.2 Дослідження впливу складу оборотних кремнелужних розчинів на показники збезкремнювання термоактивованої бокситів

Для визначення впливу змісту в розчині діоксиду кремнію і оксиду алюмінію на процес збезкремнювання термоактивованої бокситу були проведені наступні дослідження: в лужний розчин з концентрацією Na_2O_k 150 г/дм³ вводилося різні кількості Al_2O_3 і SiO_2 . Потім була визначена динаміка процесу вилучення діоксиду кремнію з термоактивованої бокситу в залежності від складу вихідного розчину (рисунок. 2.3).

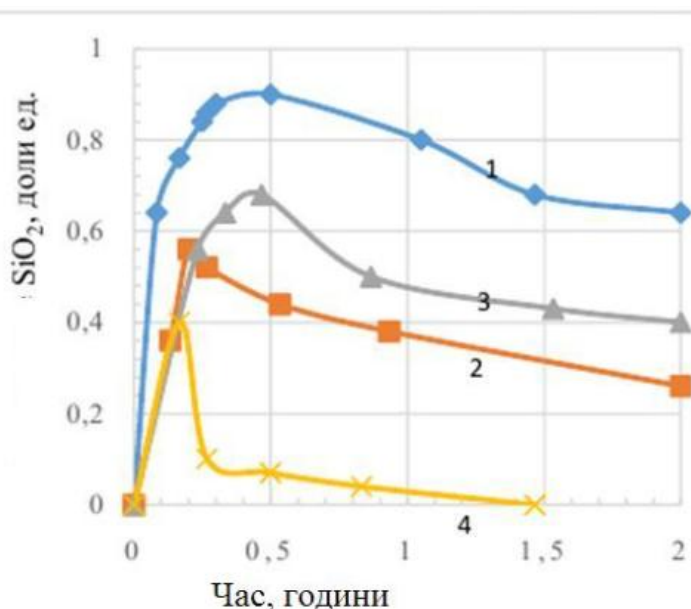


Рисунок 2.3 - Динаміка збезкремнювання термоактивованого бокситу від складу оборотного лужного розчину (150 г/дм³ Na_2O_k) .1 - без добавок; 2 - 3,7 г/дм³ Al_2O_3 ; 3 - 3,5 г/дм³ SiO_2 ; ; 4 - 11,8 г/дм³ SiO_2

Наявність в лужному розчині навіть невеликої кількості оксиду алюмінію та діоксиду кремнію (рисунок 2.1) сприяють зниженню вилучення SiO_2 бокситу в розчин, а зміст в такому розчині понад 11 г/дм³ діоксиду кремнію значно гальмує процес збагачення. Таким чином, навіть незначний вміст діоксиду кремнію в оборотному кремнелужному розчині, як було показано, призводить до зниження ступеня збезкремнювання бокситу за рахунок

спільного протікання як його вилуговування, так і зв'язування з оксидом алюмінію в гідроалюмосілікат натрію (ГАСН). Характер кривих зміни вилучення та утримання SiO_2 в часі залишаються колишніми. У свою чергу, при наявності у вихідному розчині оксиду алюмінію, спостерігається не тільки зниження ступеня збезкремнювання бокситу, але і скорочення часу виходу на екстремум, що цілком можна пояснити тим, що при наявності Al_2O_3 в вихідному оборотному кремнещелочном розчині часу для початку кристалізації ГАСН потрібно вже менше.

Таким чином, зміни в системі тверда - рідка фази, що відбуваються в процесі збагачення бокситу, пов'язані не тільки з вихідним складом рідкої фази, але і зі швидкістю кристалізації ГАСН, що створює передумови для необхідності глибокого очищення кремнещелочного розчину на стадії регенерації, з метою його повернення в технологічний ланцюг для збезкремнювання нових партій термоактивованої бокситу. Під глибоким очищенням слід розуміти все той же процес дообескремнювання оборотних кремнещелочних розчинів, з одночасним зниженням вмісту в них оксиду алюмінію.

2.3 Експериментальна перевірка першої стадії регенерації кремнелужних розчинів

Розчини для експериментальної перевірки першої стадії регенерації кремнещелочних розчинів отримували в результаті збезкремнювання термоактивованої бокситу лужними розчинами Na_2O_k 150 г/дм³. Таким чином, вміст діоксиду кремнію і оксиду алюмінію в досліджуваному розчині залежало крім хімічного, мінералогічного, літологічного складу бокситів, також від таких технологічних параметрів як температури випалу і збезкремнювання, інтенсивності перемішування і способу поділу оборотного кремнещелочного розчину і бокситового концентрату. Крім розчинів, отриманих безпосередньо після збезкремнювання, використовувалися і розчини, отримані після декількох циклів збезкремнювання бокситу і очищення цього розчину. Також, готувалися

синтетичні розчини, з різною концентрацією оксиду алюмінію та діоксиду кремнію. Для інтенсифікації процесу збезкремнювання підтримувалася температура 105 ° С, що дозволяло максимально підняти температуру без застосування автоклавної технології.

При визначенні кінетики осадження ГАСН з синтетичного розчину складу, г/дм³: 12,1 - SiO₂; 1,72 - Al₂O₃ було встановлено, що основна маса оксиду алюмінію (більше 70%) на відміну від діоксиду кремнію (менше 20%) виділяється за перші три години (рисунок 2.4).

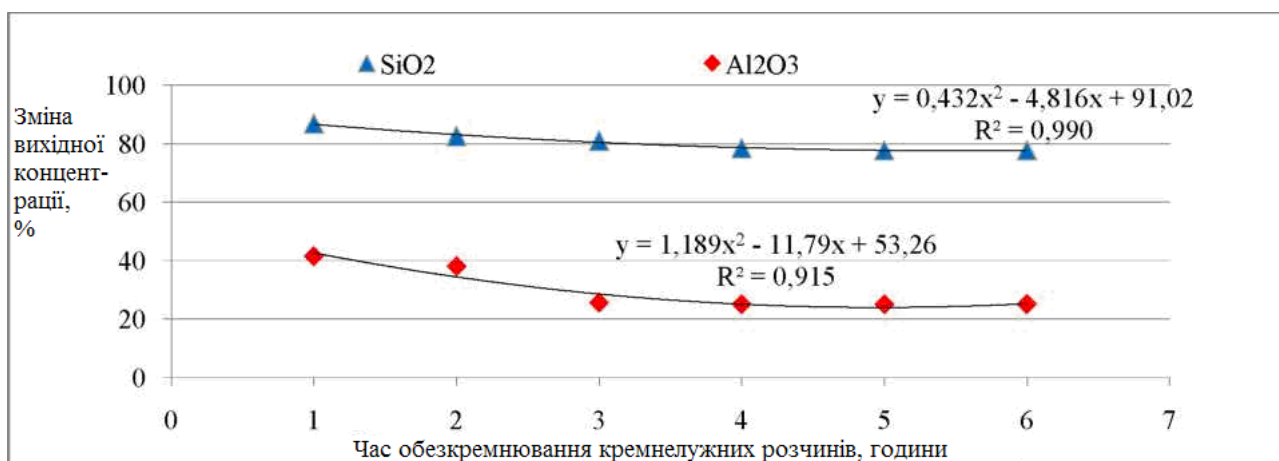


Рисунок 2.4 – Зміна вихідної концентрації SiO₂ та Al₂O₃ в часі

З урахуванням раніше проведених досліджень (рисунок 3.2), можна констатувати, що припинення процесу збезкремнювання за рахунок кристалізації ГАСН пов'язано в першу чергу з недоліком оксиду алюмінію по відношенню діоксиду кремнію. Тобто, в даному випадку розчини наближаються до термодинамічно стійкого стану.

Можна припустити, що в результаті збезкремнювання термоактивованої бокситів в лужні розчини поряд з діоксидом кремнію і оксидом алюмінію будуть переходити і інші компоненти, що роблять вплив вже на процес збезкремнювання оборотних кремнелужних розчинів. Тому, наступна серія дослідів була запланована і проведена на технологічних розчинах при температурах 90 ° С і з застосуванням автоклавних технологій при температурі 170 ° С (рисунок 2.5, 2.6).

Встановлена раніше тенденція для синтетичних розчинів (рисунок 2.2) впливу температури на процес кристалізації ГАСН підтвердилася і для технологічних розчинів. Якщо при температурі 90 ° С кінетика

збезкремнювання практично відсутня (рисунок 2.5), то при переході до автоклавної технології (рисунок 2.6), як і слід було очікувати, спостерігається інтенсифікація цього процесу з невеликим, але зростанням кремнієвого модуля розчину (рисунок 2.7).

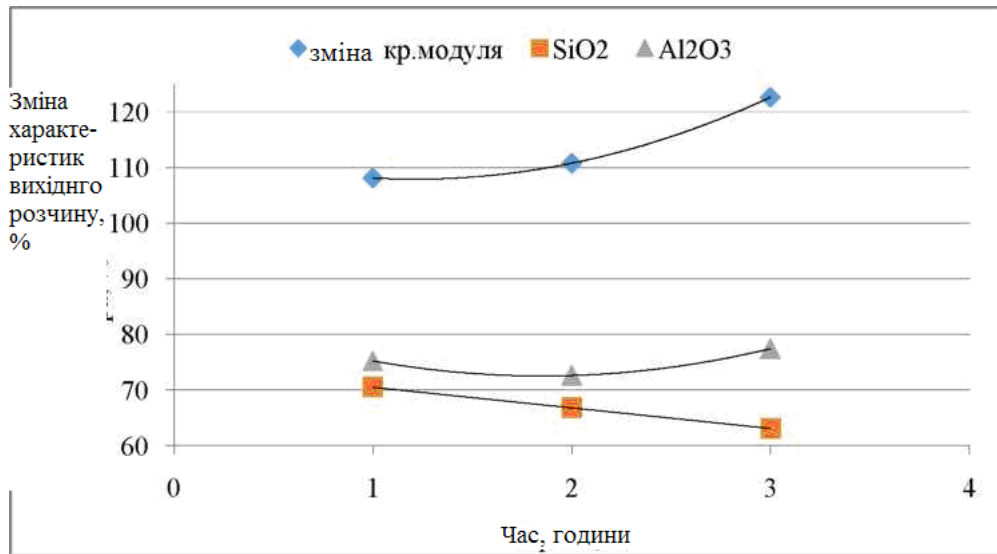


Рисунок 2.5 - Зміна характеристик оборотного кремнелужного розчину в процесі осадження ГАСН за часом при (90 ° C)

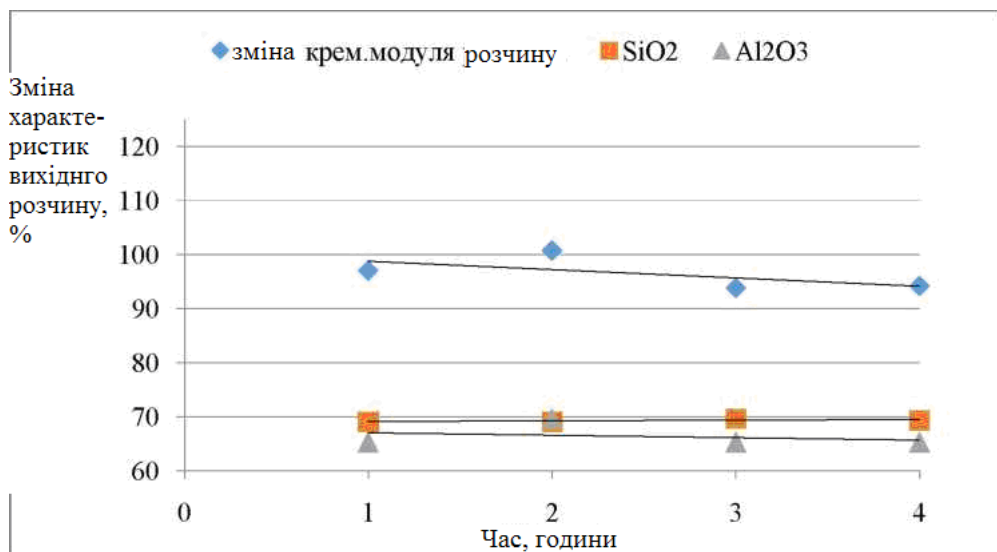


Рисунок 2.6 - Зміна характеристик оборотного кремнелужного розчину в процесі осадження ГАСН за часом (170 ° C)

Як і при визначенні рівноважного стану синтетичних оборотних кремнелужних розчинів, на технологічних розчинах була отримана аналогічна тенденція по зростанню ступеня збезкремнювання при зниженні вмісту оксиду алюмінію і збільшенні температури, що ні суперечить технології глиноземного

виробництва, а саме з метою підвищення швидкості кристалізації ГАСН, процес ведуть в автоклавних умовах. Так як отримані дані не задовольняють вимогам регенерації, то подальші дослідження проводилися з введенням добавок.

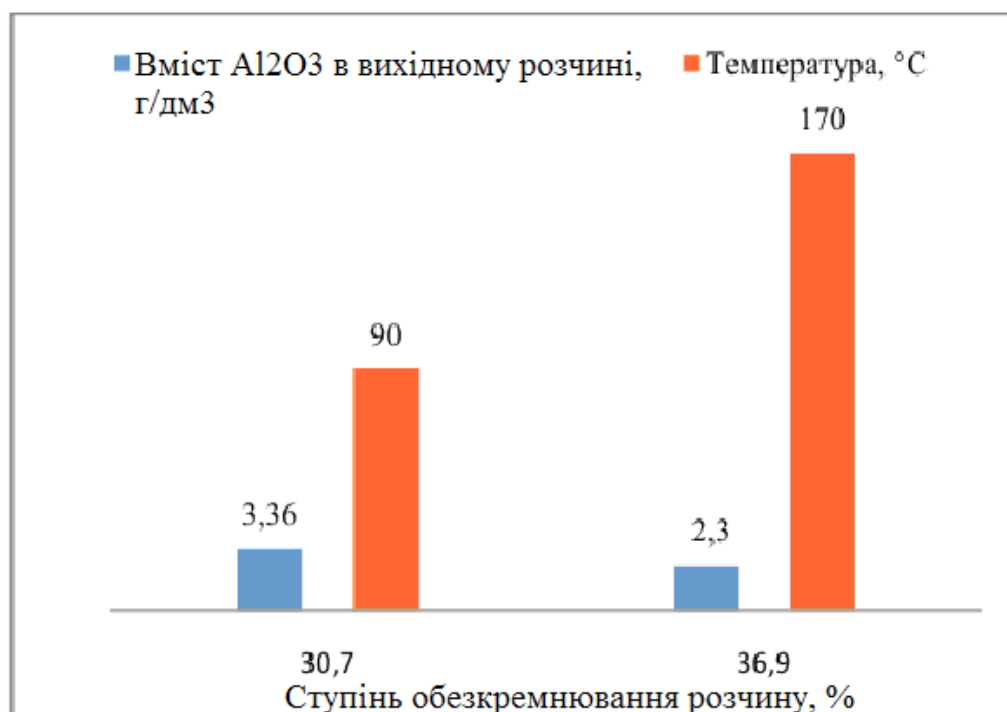


Рисунок 2.7 - Вплив вмісту Al₂O₃ в вихідному розчині і температури процесу на ступінь збезкремнювання оборотних кремнелужних розчинів

Відомо, що підвищений вміст вуглекислого лугу сприяє обескремнюванню розчинів. З іншого боку, з введенням соди, можливо, компенсувати втрати каустичної лугу в оборотному розчині на другій стадії регенерації за рахунок каустифікації її одночасно з виділенням з розчину силікату кальцію. Як видно, присутність карбонатів в оборотному кремнелужному розчині має незначний вплив на показники процесу збезкремнювання.

Таким чином, введення соди в процес не дає поліпшення показників збезкремнювання, тому дослідження були спрямовані на визначення впливу свіжоосадженого гідроалюмосілікату натрію.

Згідно з графіками, при температурі 105 °C були отримані дані аналогічні результатами експерименту без введення свіжоосадженого ГАСН при температурі 90 °C, які також не задовольняють необхідній мірі регенерації кремнелужного розчину на першій стадії. Збільшення температури до 170 °C

не дало бажаних результатів. У цих умовах спостерігається розчинення гідроалюмосіліката і після деякого зниження вмісту оксиду алюмінію в розчині протягом однієї години починається його зростання. Це свідчить про те, що поведінка кремнелужних розчинів відмінно від поведінки алюмінатних розчинів, і їх регенерація не аналогічна процесу збезкремнювання промислових розчинів.

2.4 Експериментальна перевірка зв'язування діоксиду кремнію в з'єднання силікатів кальцію на другій стадії регенерації розчинів

Перевірялися різні варіанти дозування оксиду кальцію і способи їх внесення, з введенням вапна в одну або дві стадії при доизвлечення діоксиду кремнію з оборотних кремнелужних розчинів.

Оскільки силікати кальцію мають меншу розчинність по відношенню до гідроалюмосілікатам натрію, для визначення можливості збільшення глибини збезкремнювання, в розчини, отримані після першої стадії регенерації, вносився оксид кальцію при різному співвідношенні $\text{CaO} : \text{SiO}_2$, що змінюється від 1 благаючи оксиду кальцію до 15 молей на один моль діоксиду кремнію (рисунок 2.8). Температура процесу підтримувалася рівною 105°C , що дозволяло з одного боку підтримувати максимально можливу температуру без застосування автоклавних технологій.

Починаючи з дозування $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ (мол.) рівне 2 : 1 спостерігається збільшення швидкості збезкремнювання розчинів, при цьому збільшення тривалості експерименту не дозволяє підвищити глибину збезкремнювання, так як після трьох годин спостерігається незначне зниження ступеня збезкремнювання. При зменшенні дозування до 1,3: 1 по закінченню 5-ти годин ступінь збезкремнювання наближається до підвищених дозувань. Тому наступна серія дослідів була запланована при тих же технологічних параметрах, але здійснювалося двухстадійное введення вапна, а саме в початковий момент 80% і через три години залишилися 20% від сумарної дози $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ (мол.) рівної 1,3: 1 (рисунок 2.9).

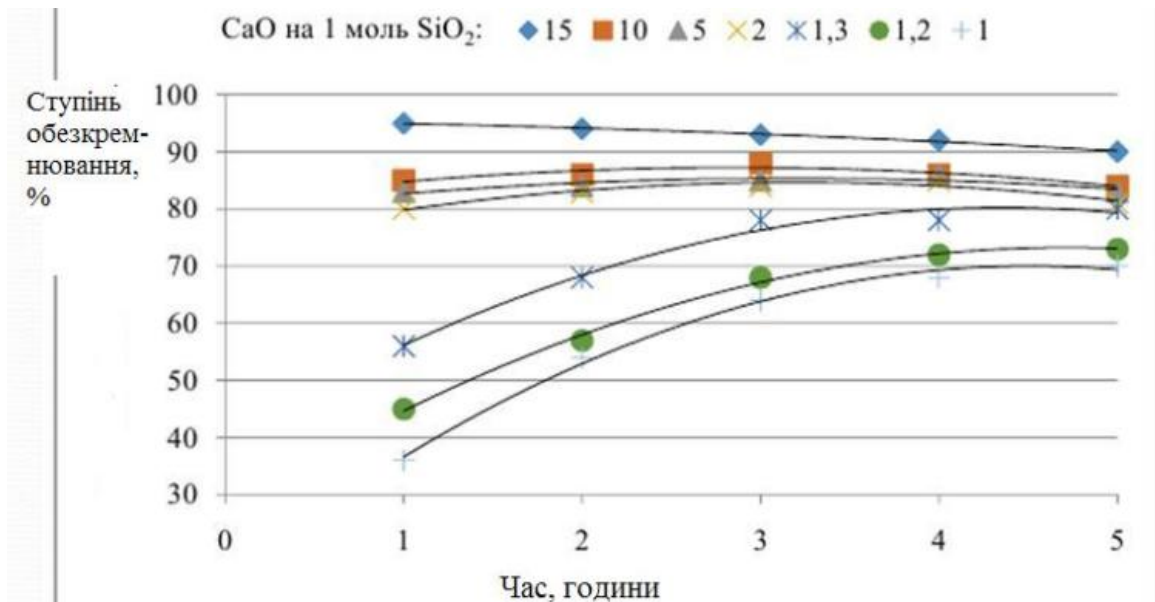


Рисунок 2.8 - Вплив дозування оксиду кальцію на ступінь збескремнювання оборотних, кремнелужних розчинів

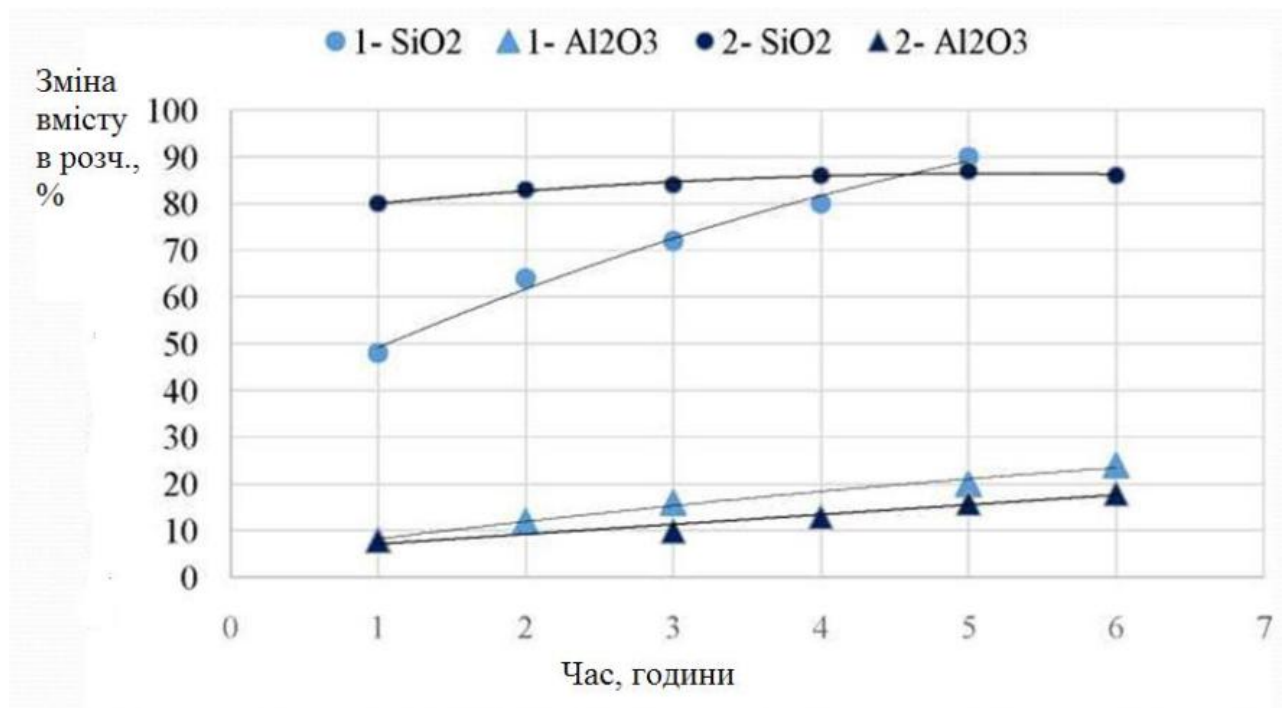


Рисунок 2.9 - Залежність ступеня збескремнювання від способу введення вапна: (1) - двостадійна дозування у порівнянні з одностадійної (2)

При порівнянні дробової дозування вапна і одноразової можна зробити висновок про недоцільність такого способу, так як за початковий період дорівнює трьом годинах одноразова добавка вапна дає кращі показники, а що утворюється тверда фаза представлена: α - модифікацією двокальцієвого силікату, кальцитом, арагонітом і ГАСНом.

Зіставляючи першу і другу стадії регенерації оборотних кремнелужних розчинів (рисунок 2.4) видно, що за три години першої стадії регенерації, виділяється в ГАСН близько 70% Al_2O_3 . І що особливо важливо для процесу регенерації, на другій стадії оксид алюмінію осідає з розчину лише частково (20% через шість годин при дробовій дозуванні CaO). Таким чином, неможливо досягти показників необхідних для повернення оборотних кремнещелочних розчинів в цикл переробки бокситів за способом «Термохімія-Байер».

2.5 Застосування карбонізації для збекремнювання оборотних кремнелужних розчинів

Застосування способу карбонізації для розкладання алюмінатних розчинів набуло великого поширення у вітчизняній глиноземній промисловості і в даний час забезпечує випуск близько 40% глинозему.

Така популярність методу обумовлена його ефективністю, а саме глибоким і швидким осадженням $Al(OH)_3$ і регенерацією луку з отриманням содового розчину, а також порівняно невисокими витратами на його проведення. Карбонізація знайшла своє застосування в таких операціях глиноземного виробництва як: синтез затравочного і осадження продукційного гідрату, поділ алюмінію і кремнію, глибоке осадження алюмінію і галію, синтез карбоалюмінатів лужних металів і т.д. Наведені процеси залежать перш за все від розчинності Al_2O_3 та супутніх компонентів системи $Na_2O - Al_2O_3 - CO_2 - H_2O$, вивчення якої є основою для можливого застосування способу карбонізації в промисловості. Особливо важливим завданням, розв'язуваної при карбонізації алюмінатних розчинів, є забезпечення фракційного складу і структури осаду, сприятливих для поділу гідратної пульпи, промивання осаду, його кальцинації. При цьому зміст тонких фракцій - 40 мкм і стійкість гіббсіта і кристалічних модифікацій Al_2O_3 до диспергації в результаті подальших технологічних операцій стають істотними характеристиками якості одержуваного глинозему.

Процес карбонізації супроводжується масообмінних процесів: кристалізацією, ускладненою адсорбційними явищами, двійникуванням і розщепленням зростаючих кристалічних індивідів і субіндивідів, геометричним відбором, симетрією кристаллообразующих середовища, вторинним зародкоутворення, епітаксії та ін. Явищами, тобто сумою процесів, що формують реальні фізико-хімічні властивості кристалічної фази. Визначення ролі окремих технологічних факторів і їх сукупного впливу на процес кристалізації гідроксиду алюмінію представляє дуже складну задачу, особливо в додатку до виробництва. Однак, останні дослідження в даній області дозволили дати напрямок для вдосконалення процесу карбонізації з позиції поліпшення кристалофізичних властивостей гідроксиду алюмінію і глинозему. Слід зазначити роботи по глибокому очищенню алюмінатних розчинів від кремнію і встановлення провідної ролі температурного чинника для формування міцної сферолітової структури осаду, що в сукупності з ефективною гідрокласифікацією дозволяє значно поліпшити властивості карбонізаційної гідроксиду і глинозему [37, 70].

Удосконалення режиму карбонізації, а саме чисельне визначення технологічних параметрів, що впливають на розкладання алюмінатного розчину, було вивчено в роботі [70].

Карбонізаційної вилуговування включає як газову карбонізацію пульпи, так і реактивне вилуговування з введенням бікарбонату натрію. Як джерело вуглекислого газу в промислових умовах можна використовувати газу печей спікання бокситу з содою і вапняком, кальцинації глинозему, прокалки вапна, а також газу трубчастих печей, використовуваних для термоактивації бокситу в способі «Термохимия-Байер».

Цікаві дані за попередньою газатії газами печей спікання пульпи червоного шламу, призначеного для карбонатно-бикарбонатного вилуговування з метою вилучення з шламу скандію, були представлені в роботі [50]. Як режим процесу обрано такі технологічні параметри: Ж:Т = 2,5:1,0, температура 62 ° С, про склад рідкої фази г/дм³: 4,64 Na₂O_{заг.}; 0,53 Na₂O_{каус.}; 3,34 Al₂O₃. Показано, що при припиненні газатії має місце ефект самовільного збільшення

pH пульпи, а діоксид вуглецю бере участь не тільки в нейтралізації лугу, а й в реакції утворення бікарбонату натрію, необхідного для комплексоутворення при вилуговуванні скандію.

2.6 Запропонована схема двухстадійної регенерації

Відомий спосіб «Термохимия-Байєр» отримання глинозему з низькоякісних висококремнистих бокситів [1], який полягає в попередньої термічній активації бокситів, з подальшим селективним виділенням в лужний розчин діоксиду кремнію, отриманням бокситової сировини, придатної для переробки на глинозем за способом Байєра. В даному способі пропонується провести процес регенерації оборотного кремнелужного розчину в дві стадії: на першій стадії шляхом проведення карбонізації з розчину виділяється кремнієва кислота, а на другий, за рахунок введення вапняного молока, здійснюється регенерація лугу (рисунок 2.10).

Спосіб здійснюється наступним чином (рисунок 2.11).

Вихідний боксит піддається дробленню і обпалюється при температурі 900-1000 °С протягом 15-30 хв. Обпалений матеріал подається на гідрокласифікацію в сілікатно-лужному розчині, отриманому після збекремнювання великий класів бокситу. Злив гідрокласифікатора з частинками менше 0,10-0,25 мм фільтрується з метою виділення з розчину твердої фази. Фільтрат піддається двохстадійній регенерації. На першій стадії, шляхом пропускання вуглекислого газу, осідає діоксид кремнію у вигляді кремнієвої кислоти, а на другий додаванням вапнякового молока проводиться каустифікацією розчину, який направляється на збагачення (збекремнювання) великих класів бокситу проточним методом. Збагачений боксит подається в млини мокрого розмелювання схеми Байєра. Таким чином, можна підвищити кремнієвий модуль в 2-3 рази, а поєднання процесу класифікації і вилуговування в трубчастих апараті спрощує апаратурно-технологічну схему процесу.

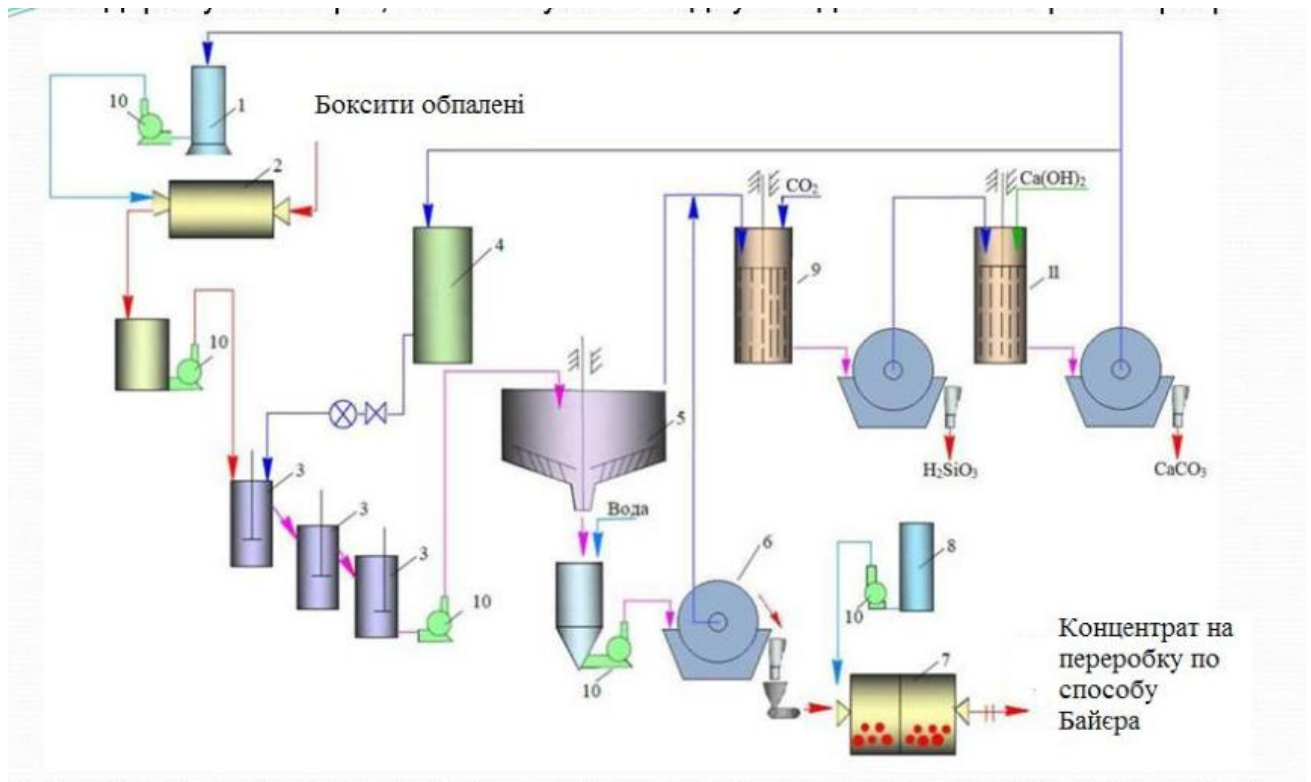


Рисунок 2.10 - Принципова схема збезкремнювання низькоякісного бокситової сировини і її аналогів в каскаді репульпаторів, із застосуванням двухстадійної схеми регенерації: 1,4 - бакооборотного лужного розчину, 2 - стрижнева млин, 3 - каскад репульпаторів, 5 - згущувач, 6 - барабанний вакуум-фільтр, 7 - двокамерна кульова млин, 8 - бак оборотного алюмінатного розчину, 9 - карбонізатор, 10 - насоси, 11 – каустифікатор

Приклад. Обпалений протягом 15 хвилин при 900 °С боксит розміром - 10 мм, хімічний склад якого, %: 57,1 -Al₂O₃; 16,41 -SiO₂; 23,6 - Fe₂O₃; 0,93 - CaO; 2,8 -TiO₂, з кремнієвим модулем 3,48 піддавався спільно з дрібними пилоподібними фракціями бокситу гідрокласифікації в силікатно-лужному розчині, що містить, г/л: 178,00 Na₂O_к; 10,92 SiO₂; 5,61 Al₂O₃. Вихід дрібних пилоподібних фракцій бокситу при випалюванні становив 23,48%. Злив класифікації разом з частинками менше 0,10-0,25 мм фільтрується з метою виділення з розчину твердої фази, а фільтрат піддавався на першій стадії процесу карбонізації, з наступними технологічними параметрами: температура 90 ° С, витрата CO₂ 3 3 0,04м / (м • с); тривалість 60 мін.Образовавшійся розчин, з нульовим вмістом діоксиду кремнію, після фільтрації піддавався на другій стадії каустифікації і прямував на збагачення великих фракцій

обпаленого бокситу, проточним методом при $91\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 3 год. Хімічний склад концентрату після збагачення%: $62,07 - \text{Al}_2\text{O}_3$; $6,32 - \text{SiO}_2$; $24,58 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ і кремнієвий модуль 9,85. Получений бокситовий концентрат піддавався подрібненню 85% крупності (-80 мкм) і автоклавному вилуговування спільно з твердою фазою після фільтрації зливу гідрокласифікації при $265\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 2 годин оборотним алюмінатних розчином з концентрацією $\text{Na}_2\text{O}_k - 300\text{ г/дм}^3$ і каустичним модулем $\alpha_k = 3,5$. Витяг глинозему склало 88,6%, що на 1,2% нижче від теоретично можливого.

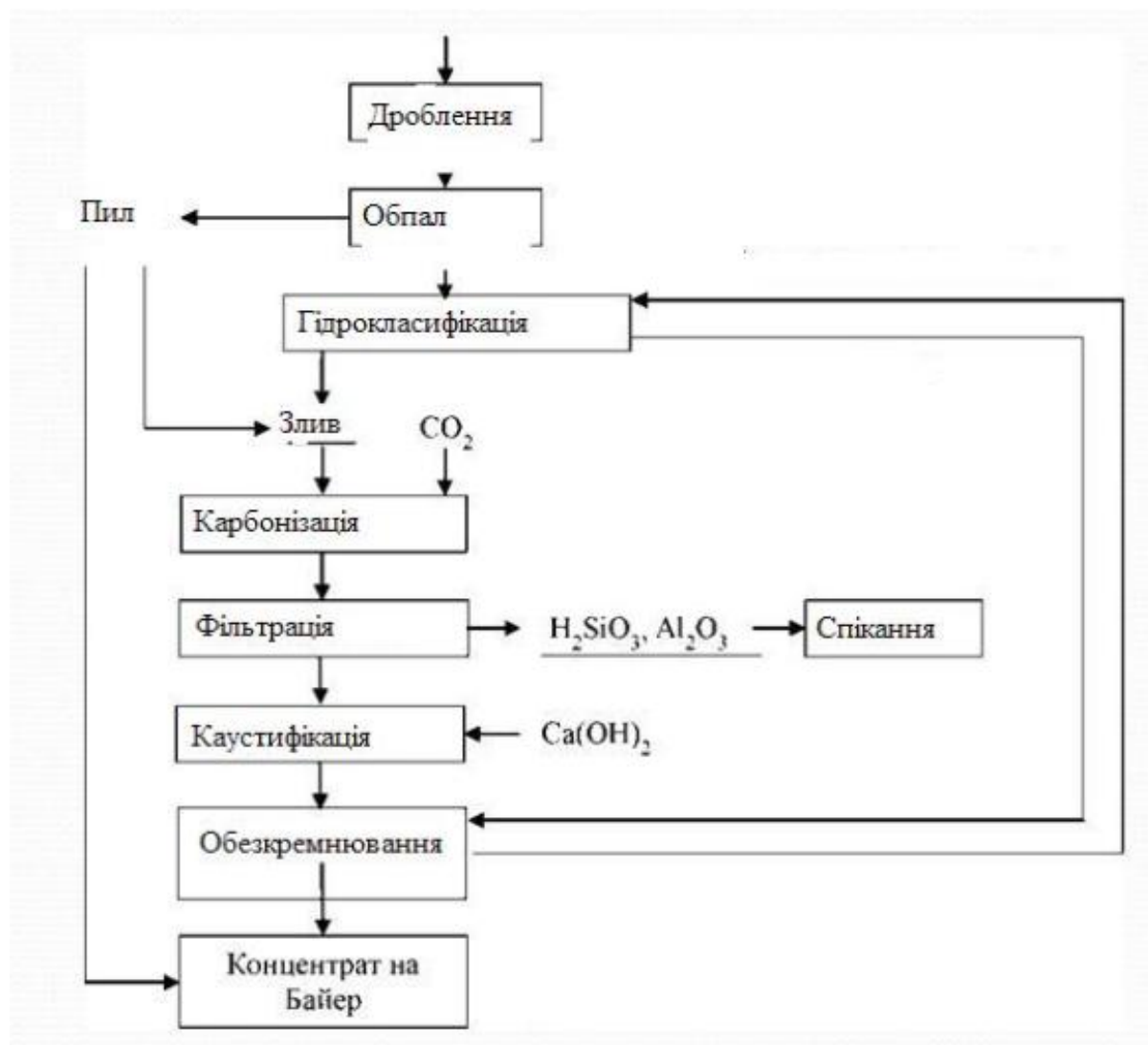


Рисунок 2.11 - Схема двухстадійної регенерації кремнелужного розчину

2.7 Методи експрес-аналізу для визначення складу алюмінатних і кремнелужних розчинів

При аналізуванні проб алюмінатних і кремнещелочних розчинів в способі «Термохимия-Байер» на утримання спільної програми та каустичної лугу, діоксиду кремнію і оксиду алюмінію найбільш поширеними є методи: прямого і зворотного титрування, визначення оптичної щільності з використанням спектрофотометра. Методом нейтралізації проводять кількісне визначення кислот, основ, солей, що мають в розчині кислоту або лужну реакцію і ряду інших сполук. Розрізняють ацидиметричне титрування, в якому в якості титранту використовують розчини сірчаної або соляної кислоти, і алкаліметричне титрування, де титрантом служить, як правило, розчини гідроксиди калію або натрію.

Методика визначення загальної і каустичної лугу багато в чому схожі. Різниця полягає лише в тому, що визначення каустичної лугу передуює осадження карбонат- і сульфат-іонів. Титруючи розчин в присутності фенолфталеїну 0,1N розчином соляної кислоти, малинова забарвлення розчину знебарвлюється в момент нейтралізації їдкого натру, вільного і пов'язаного з алюмінієм. Виходячи з стехіометрії реакції нейтралізації лугу соляною кислотою можна отримати формулу (2.1) для визначення концентрації лугу:

$$[Na_2O] = \frac{V \cdot T \cdot W \cdot 1000}{a \cdot b_1}, \quad (2.1)$$

де $[Na_2O]$ - визначається концентрація лугу в алюмінатних розчині, г/дм³;

V - об'єм титранту, який пішов на аналіз, мл;

T - титр лугу по соляній кислоті дорівнює 3,1-10-3г/см³.

W - об'єм мірної колби, що використовується для розведення, см³;

a - аліквотах, взята на аналіз з вихідного розчину, см³;

b₁ - аліквотах, взята на аналіз після розведення, см³.

Метод зворотнього комплексонометричного титрування заснований на тому, що відсутня відповідний індикатор, вибірково забарвлюваний в присутності алюмінію. Тому до алюмінатних розчину додається надлишок

трилону Б, який пов'язує алюміній в комплекс зі збереженням природного забарвлення вводиться індикатора. Найчастіше в якості індикатора використовують ксіленовий помаранчевий, який з катіонами металів утворює комплекси червоного кольору. При титруванні надлишку трилону розчином азотнокислого цинку в точці еквівалентності розчин змінює забарвлення з жовтого на червоний. Кількість закомплексованого алюмінію трилоном Б визначається по різниці (формула (2.2)):

$$[Al_2O_3] = \frac{(V_{mp.B} - k \cdot V) \cdot T \cdot W \cdot 1000}{a \cdot b_2}, \quad (2.2)$$

де $[Al_2O_3]$ - визначається концентрація оксиду алюмінію в алюмінатних розчині, г/дм;

$V_{тр}, B.$ - обсяг трилону Б, см;

k - поправочний коефіцієнт, який визначається експериментально для кожного розчину азотнокислого цинку;

V - об'єм титранту, см³;

T - титр оксиду алюмінію по азотнокислому цинку рівний 2,55-10-, г/см;

W - об'єм мірної колби, що використовується для розведення, см;

a – аліквота, взята на аналіз з вихідного розчину, см³;

b_2 – аліквота, взята на аналіз після розведення, см³.

Метод спектрофотометричного визначення кремнекислоти в алюмінатних розчинах заснований на утворенні кремнемолібденової кислоти і її подальшого відновлення аскорбіновою кислотою. Забарвлення комплексного з'єднання переходить з жовтого в синє. Аналіз пофарбованого розчину роблять на спектрофотометрі («Промеколаб ПЭ Уф», Росія) при монохроматичному випромінюванні $\lambda = 815$ нм. Для побудови градуювального графіка використовується набір розчинів з відомою концентрацією і визначається залежність оптичної щільності як функції $D = f([SiO_2])$.

Для експериментальної частини роботи був побудований градуювальний графік (рисунок 2.12), на підставі наступних концентрацій кремнекислоти: 0,0001, 0,0002, 0,0005, 0,001, 0,002.

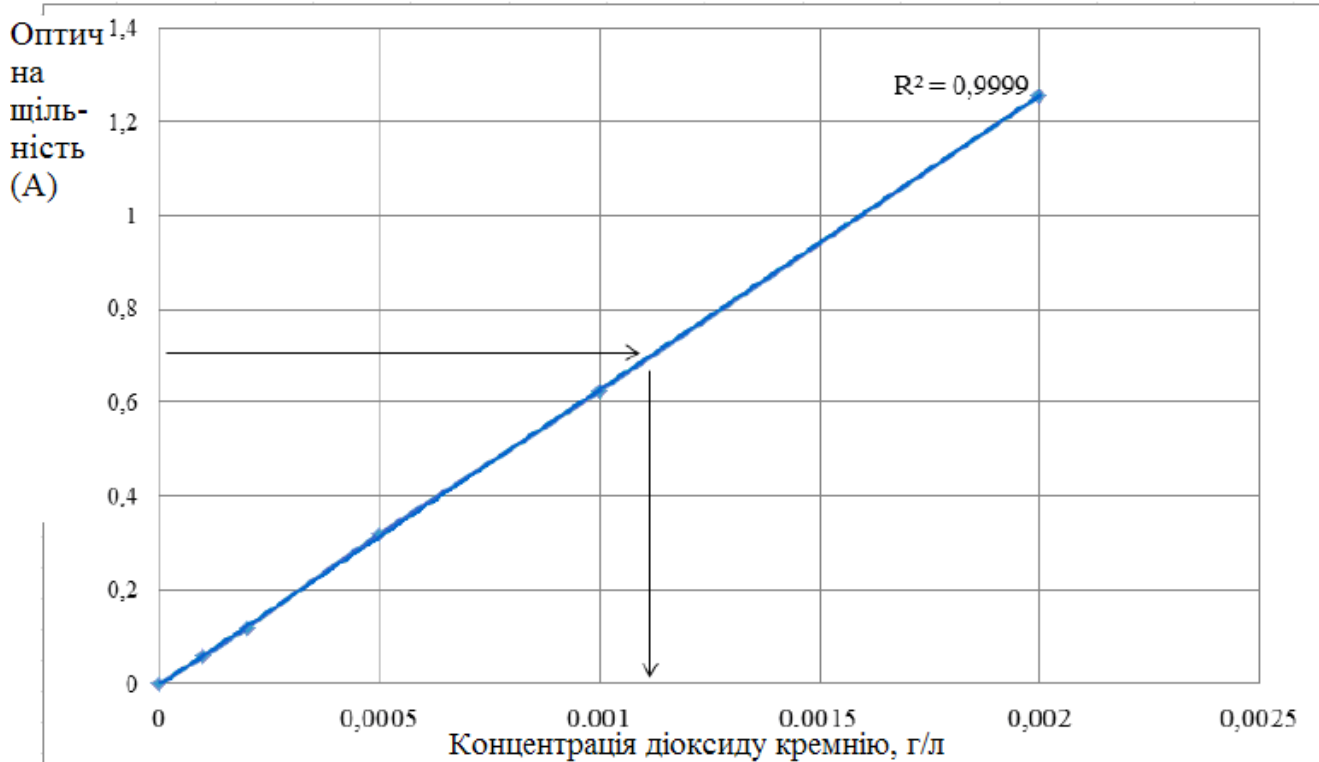


Рисунок 2.12 - Градувальний графік для визначення вмісту діоксиду кремнію в розчині

З використанням функціональної залежності, концентрація діоксиду кремнію в досліджуваному розчині визначається за формулою (2.3):

$$[SiO_2] = \frac{D \cdot \operatorname{tg} \alpha \cdot W \cdot 1000}{a \cdot b_3}, \quad (2.3)$$

де $[SiO_2]$ - визначається концентрація діоксиду кремнію в алюмінатних розчині, г/дм³;

D - оптична щільність;

$\operatorname{tg} \alpha$ - тангенс кута нахилу, рівний відношенню концентрації діоксиду кремнію до оптичної щільності на градувальній кривій;

W - об'єм мірної колби, що використовується для розведення, см³;

a - аліквота, взята на аналіз з вихідного розчину, см³;

b_3 - аліквотах, взята на аналіз після розведення, см³.

Приведені вище формули, вирішені щодо твору аліквот (ab_i) матимуть вигляд [65]:

$$\left\{ \begin{array}{l} a \cdot b_1 = \frac{31 \cdot W}{[Na_2O]} \\ a \cdot b_2 = \frac{12,5 \cdot W}{[Al_2O_3]} \\ a \cdot b_3 = \frac{D_{cp} \cdot \text{tg} \alpha \cdot W \cdot 1000}{[SiO_2]} \end{array} \right. \begin{array}{l} \text{- при оптимальному об'ємі } V=10 \text{ см}^3; \\ \text{- при оптимальном значенні } V_{ТрБ} - k \cdot V=5 \text{ см}^3; \\ \text{- где } D_{cp} \text{ - середне значення оптичної щільності} \\ \text{колориметра.} \end{array}$$

Для розглянутого випадку вихідний оборотний алюмінатний розчин мав концентрацію по каустичної лугу 250 г/дм і Каустичний модуль $\alpha_k = 3,5$. Оборотний алюмінатний розчин дозувався з розрахунку отримання $\alpha_k = 1,65$, що відповідає концентрації оксиду алюмінію дорівнює 250 г/дм. Вміст діоксиду кремнію в алюмінатних розчинах після вилуговування коливається в межах від 0 до 5 г/дм.

Таким чином, підставляючи дані значення, в наведену вище систему рівнянь, отримаємо значення (a b_i) для обраної колби розведення. Це дозволить відбирати з неї відповідні аліквоти (b_i), відібравши з алюмінатного розчину аліквоту (a) і перевірши її в колбу розведення [65].

Висновки по другому розділу

1. Оборотні кремнелужні розчини, отримані після стадії збезкремнювання в способі «Термохимия-Байер» відрізняються від алюмінатних розчинів глиноземного виробництва підвищеним значенням каустиченого модуля ($\alpha_k = 30-50$), при відносно малому вмісті діоксиду кремнію і оксиду алюмінію по відношенню до концентрації лугу, що безсумнівно буде визначати умови подальшого очищення таких розчинів з огляду на відмінності в досягненні рівноважного метастабільного стану системи.

2. Відповідно до проведених досліджень по вивченню досягнення рівноважного складу синтетичних кремнелужних розчинів було встановлено, що саме вміст Al_2O_3 , а не температура, змінна в інтервалі 25-70 °С, буде надавати основний вплив на процес збезкремнювання, тим самим визначати умови подальшої регенерації таких розчинів. При збільшенні в вихідному

розчині вмісту оксиду алюмінію з 2,07 до 3,74 г/дм³, ступінь збезкремнювання зменшується орієнтовно в 1,5 рази. Це можна пояснити тим, що в міру збільшення вмісту Al₂O₃ спостерігається підвищення розчинності SiO₂, за рахунок чого відбувається припинення процесу збезкремнювання.

3. Перехід з метастабільного в термодинамічно стійкий стан кремнелужних розчинів відбувається шляхом кристалізації твердої фази в вигляді гідроалюмосіліката натрію, при цьому рідка фаза збагачується за вмістом таких компонентів як: Na₂O, Al₂O₃ і SiO₂, а концентрація цих компонентів в розчині досягає рівноважного стану. Аналіз твердих фаз, отриманих при визначенні рівноважного складу кремнелужних розчинів, дозволив встановити наявність двох типів ГАСН: содаліта і канкрініта, а розрахунок вагового співвідношення в твердій фазі діоксиду кремнію до оксиду алюмінію в середньому склав 1,07, що підтверджує припущення про те, що перша стадія збезкремнювання протікає з утворенням ГАСН складу, близького до формули Na₂O•Al₂O₃•1,7•SiO₂•nH₂O.

4. При проведенні експерименту по обезкремнюванню технологічних кремнелужних розчинів при температурах 90 °С і 170 °С, як і при визначенні рівноважного стану синтетичних кремнелужних розчинів, було отримано аналогічне зростання ступеня збезкремнювання в 1,5 рази при зниженні вмісту оксиду алюмінію і збільшенні температури.

5. Відомо, позитивний вплив при введенні карбонатів або ГАСН при проведенні збезкремнювання алюмінатних розчинів. З цією метою, були досліджені показники збезкремнювання, при введенні карбонатів в кремнелужний розчин при температурі 90 °С, що не забезпечила позитивних результатів. Дослідження по визначенню впливу свіжоосажденного гідроалюмосіліката натрію показали аналогічні результати. Збільшення температури до 170 °С не дало бажаних результатів. У цих умовах спостерігається розчинення гідроалюмосіліката і після деякого зниження вмісту оксиду алюмінію в розчині протягом однієї години починається його зростання.

6. На показники другої стадії збезкремнювання основний вплив робить кількість введеного оксиду кальцію. Перевірка різних варіантів дозування

оксида кальцію і способів їх внесення, з введенням вапна в одну або дві стадії показала, що починаючи з дозування $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ (мол.), рівне 2:1, спостерігається збільшення швидкості збезкремнювання розчинів, при цьому збільшення тривалості експерименту не дозволяє підвищити глибину збезкремнювання. При порівнянні дробової дозування вапна і одноразової можна зробити висновок про недоцільність такого способу, так як за початковий період дорівнює трьом годинам, одноразова добавка вапна дає кращі показники процесу збезкремнювання і становить 84% у порівнянні з 72%.

7. Зіставлення першої та другої стадій збезкремнювання оборотних кремнелужних розчинів показало, що за три години першої стадії, виділяється в ГАСН близько 70% Al_2O_3 . І що особливо важливо для процесу регенерації, на другій стадії оксид алюмінію осідає з розчину лише частково 10%. Таким чином, неможливо досягти показників необхідних для повернення оборотних кремнелужних розчинів в цикл переробки бокситів за способом «Термохимия-Байер».

8. Вивчено вплив залишкового вмісту діоксиду кремнію і оксиду алюмінію в оборотному лужному розчині на показники процесу обескремнювання наступних партій термоактивованої бокситу. При наявності $11,8 \text{ г/дм}^3 \text{ SiO}_2$ в лужному розчині ступінь збезкремнювання знижується більш, ніж в 2 рази, що говорить про необхідність проведення регенерації таких розчинів перед поверненням їх в технологічну схему.

9. Підібрано параметри проведення процесу регенерації, на підставі яких запропоновано спосіб двохстадійної регенерації оборотного кремнелужного розчину, і подана заявка на винахід, що полягає в проведенні карбонізації на першій стадії з виділенням діоксиду кремнію і каустифікації карбонатного розчину на другій.

10. Для проведення експрес аналізу рідкої фази технологічних алюмінатних розчинів була запропонована методика відбору аліквот ($a/W/b_i$), яка дозволяє при відборі однієї загальної початкової аліквоти (a) і застосувавши необхідне розведення в мірній колбі (W), відібрати другу аліквоту (b_i) відповідно на визначення $\text{Na}_2\text{O}_{\text{заг.}}$, Na_2O_k , Al_2O_3 , SiO_2 .

1. Основними кремнійвмісними мінералами бокситів є каолініт і шамозит. При проведенні стадії термічної активації, реакції термічної дисоціації даних мінералів слід оцінювати як багатостадійний процес, який в низькотемпературній області пов'язаний зі створенням аморфних форм кремнезему і оксиду алюмінію, з подальшим утворенням термодинамічно сталого муллита. Ступінь муллітизації обпаленого бокситу визначає подальші умови переділу такого матеріалу на глинозем.

2. Істотними факторами, що забезпечують селективність технологічного процесу щодо оксидів кремнію і алюмінію є природа вихідних мінералів, температура і тривалість термообробки, що призводять до відмінностей в ступені муллітизації продуктів, а також показники хімічного вилучення кремнезему при гідрохімічній обробці активованих матеріалів.

3. Виконаний аналіз і експериментальні дослідження дозволяють говорити про суттєве підвищення активності гідратованих алюмосилікатів на прикладі мінералів каолінітового і шамозітового ряду при проведенні стадії термічної активації в інтервалі 600-900 °С, яка супроводжується утворенням аморфних форм оксиду алюмінію і кремнію.

4. Термічна активація низькоякісної алюмінійвмісної сировини дозволяє підвищити в 3 рази швидкість протікання процесу збезкремнювання, а також збільшити ступінь вилучення діоксиду кремнію з термоактивованої матеріалу в 2-3 рази.

5. Найкращий показник температури збезкремнювання термоактивованих бокситів знаходиться в інтервалі температур 85-95 °С, що дозволяє витягти до 90% SiO₂. При температурі 95 °С зберігається ступінь вилучення діоксиду кремнію на рівні 90%, проте скорочується тривалість протікання процесу, що вносить обмеження на тривалість розділення твердої і рідкої фаз.

6. На підставі отриманих даних можна зробити припущення про зменшення величини енергії активації за рахунок механічного активування

твердих тіл, наприклад, в результаті тонкого подрібнення з наступним протіканням хімічної реакції.

7. При проведенні експериментів по вилуговуванню термоактивованого бокситового концентрату з внесенням дозувань оксиду кальцію в діапазоні 0-26% була помічена залежність зміни вилучення оксиду алюмінію при збільшенні дозування оксиду кальцію, а також збільшення виходу червоного шламу. Також, було встановлено найкращий показник дозування оксиду кальцію, який склав 2,5% від навішування бокситового концентрату, при цьому витяг оксиду алюмінію з бокситового концентрату в алюмінатний розчин склало 90,3% (або 98,8% від теоретично можливого вилучення).

8. Оборотні кремнелужні розчини, отримані після стадії збезкремнювання в способі «Термохимия-Байєр» відрізняються від алюмінатних розчинів глиноземного виробництва підвищеним значенням каустичного модуля ($\alpha_k = 30-50$), при відносно малому вмісті діоксиду кремнію і оксиду алюмінію по відношенню до концентрації лугу, що безсумнівно буде визначати умови подальшого очищення таких розчинів з огляду на відмінності в досягненні рівноважного метастабільного стану системи.

9. Відповідно до проведених досліджень по вивченню досягнення рівноважного складу синтетичних кремнелужних розчинів було встановлено, що саме зміст Al_2O_3 , а не температура, змінна в інтервалі 25-70 °C, буде надавати основний вплив на процес збезкремнювання, тим самим визначати умови подальшої регенерації таких розчинів. При збільшенні в вихідному розчині вмісту оксиду алюмінію з 2,07 до 3,74 г/дм³, ступінь збезкремнювання зменшується орієнтовно в 1,5 рази. Це можна пояснити тим, що в міру збільшення вмісту Al_2O_3 спостерігається підвищення розчинності SiO_2 , за рахунок чого відбувається припинення процесу збезкремнювання.

10. Перехід з метастабільного в термодинамічно стійкий стан кремнелужних розчинів відбувається шляхом кристалізації твердої фази в вигляді гідроалюмосіліката натрію, при цьому рідка фаза збіднюється за вмістом таких компонентів як: Na_2O , Al_2O_3 і SiO_2 , а концентрація цих компонентів в розчині досягає рівноважного стану. Аналіз твердих фаз,

отриманих при визначенні рівноважного складу кремнелужних розчинів, дозволив встановити наявність двох типів ГАСН: содаліта і канкрінита, а розрахунок вагового співвідношення в твердій фазі діоксиду кремнію до оксиду алюмінію в середньому склав 1,07, що підтверджує припущення про те, що перша стадія збезкремнювання протікає з утворенням ГАСН складу, близького до формули $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,7 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

11. При проведенні експерименту по обезкремнюванню технологічних кремнелужних розчинів при температурах 90 °С і 170 °С, як і при визначенні рівноважного стану синтетичних кремнелужних розчинів, було отримано аналогічне зростання ступеня збезкремнювання в 1,5 рази при зниженні вмісту оксиду алюмінію і збільшенні температури.

12. Відомо, позитивний вплив при введення карбонатів або ГАСН при проведенні збезкремнювання алюмінатних розчинів. З цією метою, були досліджені показники збезкремнювання, при введенні карбонатів в кремнелужний розчин при температурі 90 °С, що не забезпечила позитивних результатів. Дослідження по визначенню впливу свіжоосадженого гідроалюмосіліката натрію показали аналогічні результати. Збільшення температури до 170 °С не дало бажаних результатів. У цих умовах спостерігається розчинення гідроалюмосіліката і після деякого зниження вмісту оксиду алюмінію в розчині протягом однієї години починається його зростання.

13. На показники другої стадії збезкремнювання основний вплив робить кількість введеного оксиду кальцію. Перевірка різних варіантів дозування оксиду кальцію і способів їх внесення, з введенням вапна в одну або дві стадії показала, що починаючи з дозування $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ (мол.), рівне 2:1, спостерігається збільшення швидкості збезкремнювання розчинів, при цьому збільшення тривалості експерименту не дозволяє підвищити глибину збезкремнювання. При порівнянні дробової дозування вапна і одноразової можна зробити висновок про недоцільність такого способу, так як за початковий період дорівнює трьом годинам, одноразова добавка вапна дає кращі показники процесу збезкремнювання і становить 84% у порівнянні з 72%.

14. Зіставлення першої та другої стадій збезкремнювання оборотних кремнелужних розчинів показало, що за три години першої стадії, виділяється в ГАСН близько 70% Al_2O_3 . І що особливо важливо для процесу регенерації, на другій стадії оксид алюмінію осідає з розчину лише частково 10%. Таким чином, неможливо досягти показників необхідних для повернення оборотних кремнелужних розчинів в цикл переробки бокситів за способом «Термохимия-Байер».

15. Вивчено вплив залишкового вмісту діоксиду кремнію і оксиду алюмінію в оборотному лужному розчині на показники процесу обескремнівая наступних партій термоактивованої бокситу. При наявності $11,8 \text{ г/дм}^3 \text{ SiO}_2$ в лужному розчині ступінь збезкремнювання знижується більш, ніж в 2 рази, що говорить про необхідність проведення регенерації таких розчинів перед поверненням їх в технологічну схему.

16. Підібрано параметри проведення процесу регенерації, на підставі яких запропоновано спосіб двохстадійної регенерації оборотного кремнелужного розчину, що полягає в проведенні карбонізації на першій стадії з виділенням діоксиду кремнію і каустифікації карбонатного розчину на другий.

17. Для проведення експрес аналізу рідкої фази технологічних алюмінатних розчинів була запропонована методика відбору аліквот ($a/W/b_i$), яка дозволяє при відборі однієї загальної початкової аліквоти (a) і застосувавши необхідне розведення в мірній колбі (W), відібрати другу аліквоту (b_i) відповідно на визначення $\text{Na}_2\text{O}_{\text{заг.}}$, $\text{Na}_2\text{O}_{\text{к}}$, Al_2O_3 , SiO_2 .

1. Авторское свидетельство №574915 СССР, кл.С01В7/06 Способ получения глинозема из боксита Н.И. Еремин, А.Н. Наумчик, О.А. Дубовиков и др . -№ 2350342/02. - Заявл.22.04.76.
2. Авторское свидетельство №1340033 СССР. Способ получения глинозема из боксита /О.А. Дубовиков, А.Н. Наумчик, Г.И. Швачко; опубл. 22.05.1987.
3. Авторское свидетельство №1503223 СССР. Способ переработки на глинозем высокосидеритизированных бокситов / А.Н. Наумчик, О.А. Дубовиков, Э.Э. Яскеляйнен, А.А. Майер, И.Н. Кравцова, Г.И. Швачко ; опубл. 22.04.1989.
4. Авторское свидетельство №479731 СССР, МКИ³ С 01 F 7/06. Способ получения глинозема / Н.З. Насыров, Х.Н. Нурмагамбетов (СССР). Опубл. 1975. Бюл. № 29.
5. Авторское свидетельство №704018 СССР. Способ получения глинозема из боксита / Н.И. Еремин, А.Н. Наумчик, О.А. Дубовиков; опубл. 21.08.1979.
6. Авторское свидетельство №816077 СССР. Способ переработки моногидратных бокситов на глинозем / А.Н. Наумчик, О.А. Дубовиков, Н.И. Еремин, Г.Ф. Митрофанова, Г.И. Швачко; опубл. 21.11.1980.
7. Аварийно- химически опасные вещества. Оксиды азота - [Электронный ресурс]. - 2019. - Режим доступа: <https://umc.kirov.ru/materials/ahov/okisazot.htm>
8. Аварийно- химически опасные вещества. Сернистый ангидрид - [Электронный ресурс]. - 2019. - Режим доступа: https://umc.kirov.ru/materials/ahov/sern_angid.htm
9. Авдохин, В.М. Основы обогащения полезных ископаемых: учебное пособие для студентов вузов. / В.М. Авдохин. - Т.1. Обогащительные процессы. - М.: Горн.кн. -2018. - 418 с.
10. Андреев, П.И.Обжиг-магнитное обогащение гематит-бемитовыхбоксито / П.И. Андреев, Р.А. Шавло // Цветные металлы, -1973. - № 7. - С. 92-93.
11. Арсентьев, В.А. Исследование технологии обогащения каолинов с использованием гидротермального модифицирования / В.А Арсентьев, А.М.

12. Афанасьева Р.Ф. Обогащение шамозит-бемитовых бокситов Висловского и Вежаю-Ворыквинского месторождения / Р.Ф. Афанасьева, А.А. Григорьева // Тр. Механообр. - 1974. - № 139. С. 8-13.
13. Бричкин, В. Н. Повышение качества боксита путем селективного измельчения /Н. Бричкин, В.В. Васильев, Е.А. Нагорная, А. М. Гуменюк // Обогащение руд. - 2017. - №3. - [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://www.rudmet.m/catalog/journals/2/1630/showall>
14. Бричкин, В.Н. Процессы массовой кристаллизации из растворов в производстве глинозема: монография / В.Н. Бричкин, В.М. Сизяков // СПГГИ им. Г.В. Плеханова, Санкт- Петербург. - 2005. - 134 с.
15. Будина, Е.В. О прогнозировании рынка цветных металлов / Е.В. Будина // Решетневские чтения: Материалы «19-й Международной научно-технической конференции, посвященной 55- летию Сибирского государственного аэрокосмического университета имени академика М.Ф. Решетникова». - Красноярск: Красноярск, 2015, Ч.2. - С. 28-30.
16. Будон, С. В. Технология обогащения железистых песков АО «Алюминий Казахстана» / С. В., Будон, А. Т. Ибрагимов, С. А. Твердохлебов, В. В. Медведев // Обогащение руд. - 2011. - №4. - С. 8-11.
17. Буянтуев, С.Л. Экономическая оценка перевода твердотопливного отопительного котла на сжигание генераторного газа / С.Л. Буянтуев, С.Ю. Шишулькин, И.В. Старинский, А.С. Кондратенко, А.Б. Хмелев, Э.Ц. Базарсадаев // Вестник Бурятского государственного университета. Химия. Физика. - 2015. - С.144-148.
18. ГОСТ 19440-94 «Порошки металлические Определение насыпной плотности. Часть 1. Метод с использованием воронки. Часть 2. Метод волюмометра Скотта». [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://aquagroup.ru/normdocs/4842>
19. Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2013 году» [Электронный ресурс]. -2014. - Режим доступа: <http://www.mnr.gov.ru/upload/iblock/914/Report2014.pdf>

20. Гришин, Н.Н. Переработка кианитового концентрата из руды Кейвского месторождения для получения глинозема / Н.Н. Гришин, А.Г. Иванова А.Г. // Труды 14-й Всероссийской конференции с международным участием «Ферсмановская научная сессия», посвященной 100-летию со дня рождения академика АН СССР А.В. Сидорова и д.г.-м.н. И.В.Белькова. - Апатиты: Геол. инст.КНЦ РАН, 2017. - С. 223-226.
21. Диомидовский, Д.А. Metallургические печи цветной металлургии: учебное пособие / Д.А. Диомидовский // М.: Металлургия. - 1970. - 704 с.
22. Диомидовский, Д.А. Расчеты пиропроцессов и печей цветной металлургии / Д.А. Диомидовский, Л.М. Шалыгин, А.А. Гальнбек, И.А. Южанинов // М.: Государственное научнотехническое издательство по цветной металлургии. - 1963. - 459 с.
23. Дубовиков, О. А. Использование обжига при переработке сидеритизированных бокситов / О.А. Дубовиков, Е. Е. Андреев, Н. В. Николаева // Обогащение руд. - 2012. - №1. - С. 3-7.
24. Дубовиков, О. А. Исследование процесса термохимического обогащения бокситов Среднего Тимана / О. А. Дубовиков, В. Н. Бричкин, Н. В. Николаева, А. О. Ромашев // Обогащение руд. - 2014. - №4. - С. 14-18.
25. Дубовиков, О.А. Направления и перспективы использования низкосортного технологического топлива в производстве глинозема / О.А. Дубовиков, В.Н. Бричкин // Записки Горного института. - 2016. - Т.220. - С. 587-594.
26. Дубовиков, О.А. Переход на низкокачественное углеводородное топливо в процессе получения глинозема из бокситов / О.А. Дубовиков, Д.А. Логинов, А.Д. Тихонова (Рис) // Горная книга» (ГИАБ, специальный выпуск 5-2, 2017 - С. 214-230
27. Дубовиков, О.А. Реализация сверхнасыщенных планов при поиске минерализующих примесей / О.А. Дубовиков, Е.В. Калюкина // Сборник трудов 16 Международной научной конференции: «Математические методы в технике и технологиях», РГАСХМ. Ростов на Дону, 2003. - Т. 8. Секция 12. - С. 136-137.

28. Дубовиков, О.А. Регенерация кремнещелочных растворов в способе термохимия- Байер / О.А. Дубовиков, А.Д. Рис // Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов: мат-лы VII Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием. - Иркутск : Изд-во ИРННТУ, 2017. - С. 34-36.
29. Дубовиков, О.А. Регенерация оборотного щелочного раствора при химическом кондиционировании бокситов / О.А. Дубовиков, Е.В. Сизякова, Н.В. Николаева, А.И. Снегурова // Записки Горного Института. - 2013. - Т 202. - С.20-26.
30. Дубовиков, О.А. Теория и практика способа термохимия-Байер / О.А. Дубовиков, Д.А. Логинов, А.Д. Тихонова (Рис) // ГИАБ, Специальный выпуск 60-1. - 2015. - С. 97-98.
31. Дубовиков, О.А. Термохимическое кондиционирование состава низкокачественных бокситов и их переработка щелочными способами, дис. док. тех. наук: 05.16.02./ Дубовиков Олег Александрович. - СПб. - 2012. - 320 с.
32. Еремин, Н.И. Процессы и аппараты глиноземного производства: учебное пособие / Н.И. Еремин // М.: Металлургия. - 1980. -188 с.
33. Зеликман, А.Н. Теория гидрометаллургических процессов: учеб. пособие для вузов / А.Н. Зеликман, Г.М Вольдман // М.: Интернет Инжиниринг. - 2003. - 4-е изд., перераб. и доп. - 464 с.
34. Иванов, А.И. Комплексная переработка бокситов / А.И. Иванов, Г.Н. Кожевников, Ф.Г. Ситдииков, Л.П. Иванова. - Екатеринбург: УрО РАН, 2003. - 183 с.
35. Инженерный справочник [Электронный ресурс]. - 2019. Режим доступа: <http://for-engineer.info/14/podgotovka-boksita.html>
36. Информационный портал NedraDV [Электронный ресурс]. - 2017. Режим доступа: https://nedradv.m/mmeral/msb/?id_obj=ca79a46078f5785d6a24f2c3830cf2cb
37. Исаков, А.Е. Усовершенствование технологии получения глинозема высших марок песочного типа и новых попутных продуктов комплексной при переработке нефелинов: автореф.дис.канд.тех.наук.:05.16.02/ Александр

38. Исследование процессов кондиционирования бокситов Среднего Тимана химическими методами: отчет о НИР / Руководитель Еремин Н.И. - Л.: ВАМИ, 1979. - 55 с.
39. Калинина, А.М. О полиморфизме и термических превращениях окиси алюминия / А.М. Калинина // Материалы Всесоюзного совещания по химии и технологии глинозема. - Новосибирск. - 1960. - С. 5-14.
40. Козлов, А. В. Продукты выщелачивания в бактериальной системе «порода- культура» при биохимической деградации силикатными бактериями диатомита, цеолита и бентонита./ А. В. Козлов, А. Х. Куликова, И. П. Уромова // Изв. Самар. науч. центра РАН. - 2017. -19, № 2, ч. 2. - С. 281-288.
41. Копытов, В.В. Газификация конденсированных топлив: ретроспективный обзор, современное состояние дел и перспективы развития / В.В. Копытов //М.: Инфра-Инженерия. - 2012. - 504 с.
42. Котова, О. Б. Радиационно-термическое модифицирование железистых бокситов в процессах их переработки / О. Б. Котова, И. Н. Размыслов, В. И. Ростовцев, В. И. Силаев // Обогащение руд. - 2016. - №4. - С. 16-22.
43. Лайнер, А.И. Производство глинозема: учебное пособие / А.И. Лайнер, Н.И. Еремин, Ю.А. Лайнер, И.З. Певзнер // М.: Металлургия. - 1978.- 2-е изд. - 344 с.
44. Линчевский, В.П. Топливо и его сжигание / В.П. Линчевский // М.: Metallurgizdat. - 1959.- 400 с.
45. Логинов, Д.А. Разработка технологии кондиционирования низкокачественных бокситов для их переработки способом Байера: дис.канд. тех. наук: 05.16.02 / Логинов Денис Александрович. - СПб, 2016. - 183 с.
46. Логинова, И.В. Производство глинозема и экономические расчеты в цветной металлургии: учеб. пособие / И.В. Логинова, А.А. Шопперт, Д.А. Рогожников, А.В. Кырчиков//Екатеринбург: Изд-во УМЦ УПИ, 2016 - 254 с.
47. Логинова, И.В. Способ комплексной переработки высококремнистых бокситов / И.В. Логинова, А.И. Лоскутова // ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина». -

48. Лямин, В.А. Газификация древесины / В.А. Лямин // М.: Лесная промышленность/ -1967. - 262 с.
49. Манвелян, М.Г. Обескремнивание щелочных алюминатных растворов / М.Г. Манвелян, А.А. Ханамирова // Изд-во АН Армянской ССр Ереван. -1973. - 300 с.
50. Медведев, А.С. Карбонизационное выщелачивание скандия из красного шлама с применением предварительной газации пульпы углекислым газом / А.С. Медведев, С.С. Киров, Р.Т. Хайруллина, А.Г. Сусс // Цветные металлы. - 2016. - №6. - С. 67-73.
51. Методика определения валовых выбросов оксидов азота в атмосферу от котельных установок ТЭО (РД34.02-305-98). - [Электронный ресурс]. - 2019. - Режим доступа: <https://msd.com.ua/osnovy-sovremennoj-maloi-energetiki/metodika-opredeleniya-valovyh-vybrosov-oksidov-azota-v-atmosferu-ot-kotelnyx-ustanovok-teo-rd34-02-305-98/>
52. Морачевский, А.Г. Академик Николай Семенович Курнаков и его научная школа / А.Г. Морачевский // СПб:Изд-во Политехнического ун-та. - 2010. - 98 с.
53. Наумчик, А.Н. Производство глинозема из низкокачественного сырья: учебное пособие / А.Н. Наумчик, О.А. Дубовиков // Л: Изд. ЛГИ. -1987. - 99 с.
54. Нифонтов, Ю.А. Модифицирование технологического топлива при производстве глинозема/ НифонтовЮ.А., ЛазареваВ.В.// Обогащение руд. - 2018. - № 5. - С.29-32
55. Пат. РФ RU № 2256615 МПК C01F 7/06, C01F 7/38. Способ переработки бокситов / Л.Н. Сынкова, М.Г. Еремина, О.И. Михайлова // [Электронный ресурс]. - 2019. - Режим доступа: <http://www.freepatent.ru/images/patents/212/2256615/patent-2256615.pdf>
56. Патент 1171888 ФРГ. Способ обескремнивания кремнистых бокситов /Заявитель и патентообладатель фирма «ФЕБ Хемише Фабрик Гейрихшаль». - 1960.
57. Патент 1248038 Франция. Способ и устройство для производства

- безводного глинозема / Заявитель и патентообладатель фирма «Южин». -1964.
58. Патент 920185 ФРГ Способ удаления кремнезема из бокситов / Заявитель и патентообладатель фирма «Ферайнигте Алюминиум Веерке А.Г.». -1958.
59. Патент 942144 ФРГ. Способ предварительной обработки низкосортных бокситов / Заявитель и патентообладатель фирма «Ферайнигте Алюминиум Веерке А.Г.». -1959.
60. Патент 97901 Чехословакия. Удаление двуокиси кремния из обожженных бокситов натриевым щелоком / Заявитель и патентообладатель П. Клан. - 1961.
61. Патент RU № 2613983, МПК C01B7/08, C0137/04, C22B3/04 «Способ получения глинозема из хромсодержащих бокситов» / О.А. Дубовиков, Д.А. Логинов, А.Д. Тихонова (Рис), А.А. Шайдулина // Опубликовано 22.03.2017 г. Бюл. №9
62. Певзнер, И.З. Обескремнивание алюминатных растворов / И.З. Певзнер, Н.А. Макаров // М.: Металлургия. -1974. - 113 с.
63. Римкевич, В.С. Комплексная переработка нефелиновых концентратов гидрохимическим методом / В.С. Римкевич, А. А Пушкин, О.В. Чурушова // Горн. инф.-анал. бюл. - 2016. - №8. - С. 346-359.
64. Римкевич, В.С. Разработка фторидного гидрохимического метода обогащения каолиновых концентратов / В.С. Римкевич, Т.Ю. Еранская, М.А. Леонтьев, И.В. Гиренко // Фундаментальные исследования. - 2014. - №9, ч.9. - С. 2023-2027.
65. Рис, А.Д. Поведение бокситовых концентратов на стадии выщелачивания по способу Байера / А.Д. Рис, О.А. Дубовиков, А.В. Сундуров // Вестник Иркутского Государственного Технического Университета. - 2019.- Т.23 № 2. - С. 395-403.
66. Рыбаков, В.В. Повышение качества боксита промывкой / В.В. Рыбаков // Обогащение руд. - 1972. - № 4 (100). - С. 11-15.
67. Садыралиева, У.Ж. Химическое обогащение нефелиновых сиенитов Сандыкского месторождения Республики Кыргызстан / У.Ж. Садыралиева, Е.А. Тастанов, Н.К. Ахмадиева, Г.С. Рузахунова и др. // Комплекс. испол. мин.сырья. - 2015. -№1. - С.3-8

68. Сборник статей под общ. ред. канд. техн. наук М. Г. Лейтейзен и ~~77~~ А. Панаско. Теория и практика обескремнивания алюминатных растворов / М.: [б. и.], - 1971. - 119 с.
69. Сизяков, В.М. Исследование возможности применения нефелино-известняковых шихт взамен боксита / В.М. Сизяков, В.Ю. Важин, Е.В. Сизякова // *Металлург.* - 2015. - №11. - С. 125-129.
70. Сизяков, В.М. Разработка стабилизационных режимов получения песочного глинозема при комплексной переработке нефелинов / В.М. Сизяков, А.Е. Исаков // *СПб.:ВАМИ.* - 2000.- С.40-48.
71. Сизяков, В.М. Роль термической активации при получении глинозема из низкокачественных бокситов / В.М.Сизяков, О.А. Дубовиков А.Д. Рис, А.В. Сундуров // *Вестник Иркутского Государственного Технического Университета.* -2019.- Т.23 № 5, - С. 1032-1041.
72. Сизяков, В.М. Теория и практика термохимического обогащения низкокачественных бокситов / В.М Сизяков, О.А. Дубовиков, Д.А. Логинов // *Обогащение руд.* - 2014. - №5. - С.10-17
73. Сизяков, В.М. Технология сверхглубокого обескремнивания с дробной дозировкой гидрокарбоалюмината кальция / В.М. Сизяков, Е.С. Кононенко, С.Н. Макров// *Записки Горного Института.* - 2013. - Т.202. - С.31-34.
74. Сизяков, В.М. Подготовка бокситов для изучения возможности переработки красных шламов для использования в черной металлургии / В.М. Сизяков, О.А. Дубовиков, Н.В. Николаева и др // *Цветные металлы.* - 2013.- №2. - С. 57-62.
75. Синьков, Л.С. Минералого-технологические исследования Северо-Онежских бокситов с целью повышения комплексности их использования: автореф. дис. канд. тех. наук: 05.16.03 / Синьков Леонид Сергеевич. - СПб. - 1997. - 21 с.
76. Состояние и использование минерально-сырьевых ресурсов Российской [Электронный ресурс]. - 2012. Режим доступа: http://www.rudmet.ru/media/docs/3_08_al.pdf
77. Старк, Б.В. Расчеты по теории металлургических процессов / Б.В. Старк //

- М.; Л.: ОНТИ. Глав. ред. лит-ры по черной металлургии. -1936. -Ч.2.78 С. 152-174.
78. Суворов, С.А. Исследование сырьевой базы для изготовления алюмосиликатных дискретных материалов: Докл. / С.А. Суворов, О.С. Кузнецова, А.В. Сакулин, В.В. Скурихин // Сборник докладов международной конференции огнеупорщиков и металлургов. -Москва: Нов. огнеупоры, 2015, № 3. - С. 22-23.
79. Сундуров, А.В. Риск-ориентированный подход при первичной переработке и подготовке нефти / А.В. Сундуров, О.А. Дубовиков, А.Д. Рис, А.А. Бойцова // ГИАБ, специальный выпуск. -2019. - №7. - С.507-518.
80. Фаворская, Л.В. О возможности выделения хромсодержащих минералов из Северо-Онежских бокситов путем магнитной сепарации / Л.В. Фаворская, А.Н. Наумчик // Известия вузов. Цветная металлургия. - 1984. - № 3. - С.53-56.
81. Федоров, С.Н. Расширение спектра использования кианитовых руд / С.Н. Федоров, в. Ю. Бажин // Актуальные проблемы технических наук: Сборник статей Международной научно-практической конференции. - Уфа, 2014. - С.65-66.
82. Федяев, Ф.Ф. К вопросу обогатимости гидраргиллитовых бокситов по гравитационно-магнитной схеме УПИ / Ф.Ф. Федяев, В.М. Корус, С.И. Кузнецов и др. // Известия вузов. Цветная металлургия, -1974.-№4.- 16-22.
83. Хрусталеv, Б.М. Теплоснабжение и вентиляция. Курсовое и дипломное проектирование / Б. М. Хрусталеv / - М.: Изд-во АСВ.- 2005. -576 с.
84. Цыпин, Е.Ф. Обогащение в стадиях рудоподготовки / Е.Ф. Цыпин// Екатеринбург: Изд-во УГГУ. - 2015. - 303 с.
85. Anich, I. Программа развития технологии производства глинозема / I. Anich, T. Bagshaw, N. Margolis, M. Skillingberg // LightMetals. - 2002. - P.155
86. Bergaya, F. Handbook of clay science. 2nd edition. / F. Bergaya, Lagaly G. // Amsterdam: Elsevier. - 2013. - 274 p.
87. Bratton, R. Evaluation of a novel fin coal dry cleaning process at Greenfields Coal Company/ R. Bratton, G. Luttrell, H. Kasindorf, G. McGraw, R. Robbins //

International Journal of Coal Preparation and Utilization. - 2010. - №30, P.145-153.

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

89. Gasafi, E. The Processing of High Quartz Bauxite / E. Gasafi, A. Scarsella, V. Hartman, W. Schmidt. // Proceedings of the symposia sponsored by the TMS Aluminum Committee at the TMS 2013 Annual Meeting & Exhibition, San Antonio, Texas, USA March 3-7, Light metals. - 2013. P. 217-221.

90. Ghauri, A.M. Attachment of acidophilic bacteria to solid surfaces: the significance of species and strain variations / M. Afzal Ghauri, N. Okibe, D. Barrie Johnson // Hydrometallurgy. - 2007. - №85. - P.72-80

91. Jiang, T. Thermal behaviors of kaolinite-diasporic bauxite and desilication from it by roasting-alkali leaching processing / T. Jiang, G. Li, Z. Huang, X. Fan, G. Qiu // 131st TMS Annual Meeting; Seattle, WA; United States; 17 February 2002 through 21 February 2002. - Light Metals: Proceedings of Sessions, TMS Annual Meeting, Warrendale, Pennsylvania. - 2002. - P. 89-94.

92. Niu, Y. Cultivation of silicate bacteria and bioleaching of silicon from bauxite/ Y. Niu, G. Qiu, J. Zhou, W. Qin // Non-ferrous Metals. - 2004.-№14. - №2. C. 280-285

93. Park, S.W. Effects of pyrolysis temperature on changes in fuel characteristics of biomass char / S.W. Park, C.-H. Jang // Energy. - 2012. - Vol. 39.- P.187-195.

94. Qiu, G. Activation and removal of silicon in kaolinite by thermochemical process / G. Qiu, T. Jiang, G. Li, X. Fan, Z. Huang // Scandinavian Journal of Metallurgy. - 2004. - Vol. 33. - Issue 2. - P. 121-128.

95. Ris, A.D. Resource saving and energy efficient technology thermochemistry- Bayer» for the processing of low -grade bauxites / A.D. Ris, O.A. Dubovikov // TU Bergakademie Freiberg Scientific Reports on Resource Issues., IUR. Vol. 1. 2018. - P. 235-243

96. Scarsella, A. Переработка алюмосиликатов с целью получения глинозема / A. Scarsella, T. Rothenfluh // Сборник тезисов докладов 8-ого Международного конгресса «Цветные металлы и минералы -2016», включая 12 Конференцию

«Алюминий Сибири», 12 Конференцию «Золото Сибири», 10 Конференцию «Металлургия цветных и редких металлов». Красноярск, 2016. - С. 46.

97. Shemi, A. Extraction of alumina from coal fly ash using leach-sinter-acid leach technique / A. Shemi, S. Ndlovu, V. Sibanda, L. D.vanDyk // Hydrometallurgy. -2015. - №157. - P. 348-355.
98. Wang, Y. Mineralogical and thermal characteristics of low-grade Jinlong bauxite sourced from Guangxi Province, China / Y. Wang, S. Xing, Y. Zhang, Z. Li // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. - 2015. - P. 917-927.
99. Xiao, J. Separation of aluminum and silica from coal gangue by elevated temperature acid leaching for the preparation of alumina and S[^]/ J. Xiao, L.Fachuang, Q. Zhong, H.Bao, B. Wang et al// Hydrometallurgy, 2015. - P. 118-124.
100. Zhonglin, Y. Progress in Research and Development of Alumina Production Technology for Low Grade Bauxite in China / Y. Zhonglin, W. Guobao , Z. Liqiang, L. Xiaotao // Travaux 46, proceedings of 35th International ICSOBA Conference, Hamburg, Germany, 2 - 5 October, 2017.
101. Zimu, Z. Economic Analysis of Producing Alumina with Low-Grade Bauxite (Red Mud) by Calcification-Carbonization Method / Z. Zimu, W. Shuchan, Z. Qiuyue // Light Metals. - 2014. - P. 165-168.