

На правах рукописи

РИС Александра Дмитриевна



**ДВУХСТАДИЙНАЯ РЕГЕНЕРАЦИЯ ОБОРОТНЫХ
КРЕМНЕЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ
В СПОСОБЕ «ТЕРМОХИМИЯ-БАЙЕР» И ПОВЫШЕНИЕ
ЕГО ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ**

*Специальность 05.16.02 – Metallургия черных,
цветных и редких металлов*

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

Санкт-Петербург – 2020

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

Научный руководитель:

доктор технических наук, старший научный сотрудник

Дубовиков Олег Александрович

Официальные оппоненты:

Логинова Ирина Викторовна

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

Черкасова Маргарита Викторовна

кандидат технических наук, научно-производственная корпорация «Механобр-техника» (акционерное общество), старший научный сотрудник

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский национальный исследовательский технический университет»

Защита диссертации состоится 21 мая 2020 г. в 16 ч 00 мин на заседании диссертационного совета ГУ 212.224.03 в Горном университете по адресу: 199106, г. Санкт-Петербург, 21 линия, д. 2, ауд. 1171а.

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

Автореферат разослан 20 марта 2020 г.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
диссертационного совета



БОДУЭН
Анна Ярославовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Стойкая тенденция увеличения спроса на первичный алюминий, нашедший широкое применение во многих отраслях промышленности, требует все большего количества глинозема, основной сырьевой базой для производства которого во всем мире остаются бокситы. В отличие от мировой практики, базирующейся на использовании бокситового сырья, пригодного для переработки по способу Байера, отечественная глиноземная промышленность с первых дней своего существования была направлена, на вовлечение в сферу производства глинозема низкокачественного алюминийсодержащего сырья применительно, к которому были разработаны универсальные, но энергоемкие способы. Способ спекания для нефелинов и бокситов, комбинированные способы Байер-спекание для бокситов. Известным решением является и технология получения глинозема по способу «Термохимия-Байер», которая прошла не только глубокую научную проработку, но и полупромышленные опробования. Преимуществами данного способа является возможность использования высококремнистого бокситового сырья, включая бокситовые глины, а также снижение расходов на энергоносители при обжиге вместо спекания сырья. Улучшить технологические показатели вышеописанного процесса можно за счет глубокой очистки оборотных кремнещелочных растворов, а также путем снижения количества экологически вредных выбросов на стадии термической активации бокситов при использовании низкокалорийного топлива.

Вопросу вовлечения низкокачественного бокситового сырья в сферу производства глинозема посвящены многочисленные научно-исследовательские труды и технологические разработки, опубликованные не только в России, но и за рубежом. Развитие данного направления цветной металлургии тесно связано с именами выдающихся советских и российских ученых, а именно: А.Н. Кузнецовым, Е.И. Жуковским, А.А. Яковкиным, И.С. Лилеевым, В.А. Мазелем, Ф.Н. Строковым, Л.П. Ни, А.И. Лайнером Н.И. Ереминым, В.М. Сизяковым, В.Д. Пономаревым, В.С. Сажиным, А.И. Беляевым, Ю.А. Лайнером, Ю.В. Баймаковым, и многими другими, являющимися представителями научно-исследовательских и проектных институтов «ВАМИ», «Механобр», Института металлургии и материаловедения,

РАН им. А.А. Байкова, Института твердого тела УрО РАН, ИТЦ РУСАЛ, СФУ и др. В том числе, данная область исследования является профильной для одной из ведущих научных школ Горного университета, возглавляемой профессором В.М. Сизяковым.

Исследования в данной области позволили выбрать в качестве приоритетного направления развитие способа «Термохимия-Байер» как одной из возможных технологий переработки низкокачественных бокситов. В тоже время сохраняется заметный круг вопросов, решение которых, будет способствовать реализации данного способа переработки бокситового сырья на производстве.

Цель работы. Научное обоснование и разработка технологических решений способа «Термохимия-Байер», обеспечивающих повышение кремниевого модуля бокситового концентрата, за счет глубокой очистки оборотных кремнещелочных растворов и снижение экологической нагрузки на окружающую среду, применяя низкокалорийное топливо.

Задачи исследований:

- Определение роли термической активации бокситов в процессе их химического обогащения, включающего обескремнивание щелочными растворами и выщелачивание концентрата по способу Байера;
- Изучение особенностей дозировки оксида кальция в процессе выщелачивания бокситового концентрата по способу Байера;
- Оценка влияния степени муллитизации основных алюмосиликатных минералов бокситов на показатели процесса обескремнивания;
- Определение возможности перехода на низкокалорийное топливо в трубчатых вращающихся печах при термоактивации бокситов;
- Выбор способа регенерации оборотного кремнещелочного раствора и его аппаратурно-технологического оформления;
- Экологическая оценка применения низкокалорийного топлива в способе «Термохимия-Байер».

Методология и методы исследований. В работе использовались теоретические и экспериментальные методы исследований. Теоретические методы включали математическое моделирование технологических процессов, термодинамический анализ процесса

горения и расчет кажущихся энергий активаций при обескремнивании бокситов. При выполнении экспериментальных исследований применялись методы термической активации низкокачественного боксита, обескремнивания щелочными и обратными кремнещелочными растворами, выщелачивания бокситового концентрата по способу Байера. В работе использовались современные методы химических и физико-химических анализов: рентгенофазовый анализ (РФА), рентгеноспектральный анализ (РСА), микроструктурный анализ (оптическая микроскопия), спектрофотометрический анализ (СФМА), классический химический анализ. Теоретические обобщения и математический анализ данных выполнялись при помощи стандартных программных пакетов.

Научная новизна работы:

1. Доказано, что применение стадии термической активации низкокачественного бокситового сырья при его переработке по способу «Термохимия-Байер» приводит не только к возрастанию скорости процесса обескремнивания в 3 раза, но и позволяет увеличить извлечение диоксида кремния в жидкую фазу не менее, чем в 2 раза.

2. Определено влияние процесса термической активации минералов каолинитового и шамозитового ряда на образование аморфного оксида кремния и алюминия в качестве первичных продуктов, с последующим образованием муллита и кристаллических модификаций оксидов в качестве термодинамически устойчивых конечных продуктов.

3. Доказано предположение, что с увеличением степени дисперсности алюминийсодержащего сырья улучшается сегрегация бокситообразующих минералов, что позволяет удалять из него технологически вредные примеси, а также проводить концентрацию ценных компонентов, входящих в состав исходной руды.

4. Установлена целесообразность двухстадийной регенерации кремнещелочных растворов с последующим их использованием в технологическом процессе. На первой стадии при проведении карбонизации выделяются гидроксиды алюминия и кремния, на второй стадии при добавлении известкового молока осуществляется процесс каустификации раствора.

5. Показано положительное влияние при использовании генераторного газа на снижение экологически вредных выбросов, а

именно сокращение количества отходящих дымовых газов и снижение количества оксидов серы и азота.

Основные защищаемые научные положения:

1. Повышение глубины очистки оборотных кремнещелочных растворов в способе «Термохимия-Байер» может быть достигнуто путем проведения карбонизации, что позволяет выделить из раствора оксид алюминия, диоксид кремния и после стадии каустификации вернуть их в технологический процесс.

2. Проведение термической активации бокситов возможно с применением низкокалорийного топлива, что позволяет снизить экологическую нагрузку на окружающую среду, а также утилизировать отходящие печные газы, за счет использования их при карбонизации оборотных кремнещелочных растворов на стадии регенерации.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Доказано, что химико-минералогический состав исходного сырья определяет технологические параметры переделов: обжига, обескремнивания обожженного материала, выщелачивания концентрата по способу Байера.

2. Достижение необходимого температурного режима для печей термической активации бокситового сырья возможно при использовании генераторного газа, а поддержание теплового режима компенсируется подачей большего количества энергоносителя.

3. Доказано снижение степени обескремнивания оборотными кремнещелочными растворами новых партий боксита в способе «Термохимия-Байер» при содержании оксида алюминия и диоксида кремния в растворе.

4. Предложено комплексное решение по повышению эффективности способа «Термохимия-Байер» за счет внедрения двухстадийной регенерации кремнещелочного раствора, а также использования при обжиге низкокалорийного топлива.

5. Научные результаты исследований могут быть использованы в учебной работе при подготовке бакалавров и магистров по направлениям: «Металлургия» и «Химическая технология»; аспирантов по направлениям: «Технология материалов» и «Химическая технология» по специальностям: 05.16.02 «Металлургия черных, цветных и редких металлов» и 05.17.01 «Технология неорганических веществ».

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций, содержащихся в диссертационной работе, обеспечена их соответствием фундаментальным закономерностям теории металлургических процессов, базовым положениям теории и технологии глиноземного производства, а также использованием экспериментальных методов исследования. Достоверность результатов подтверждается корректностью постановки и проведения экспериментальных исследований, применением статистических методов обработки данных, использованием современного технологического и аналитического оборудования.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались на международной научно-практической конференции посвященной 110-летию Горного факультета «Горное дело в XXI веке: Технологии, Наука, Образование» (Санкт-Петербург, 2015), на международной научно-практической конференции «Экономические проблемы и механизмы развития минерально-сырьевого комплекса (российский и мировой опыт)» (Санкт-Петербург, 2015), на международной научно-практической конференции «Промышленная безопасность предприятий минерально-сырьевого комплекса в XXI веке (Санкт-Петербург, 2015), на международном научно-практическом форуме молодых ученых «Металлургия, наука о материалах» на базе Фрайбергской Горной академии (Германия, Фрайберг, 2018)

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 11 печатных работ, в том числе в изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России – 2; в изданиях, индексируемых в международной базе данных SCOPUS – 1; получен 1 патент РФ. Подана заявка на изобретение «Способ получения глинозема» (№ 2019128848 от 12.09.2019).

Личный вклад состоит в постановке цели и задач исследований, анализе существующих способов активации низкокачественного алюминийсодержащего сырья, разработке методики проведения экспериментов, в частности «экспресс анализа» для определения состава жидкой фазы алюминатных растворов, разработке схемы регенерации кремнещелочного раствора в процессе переработки бокситов способом «термохимия-Байер», расчете процесса термической активации бокситов, статистической обработке полученных данных,

обобщении их результатов, подготовке статей и материалов для участия в конференциях и научно-технических мероприятиях.

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю, профессору кафедры «Химических технологий и переработки энергоносителей» Дубовикову Олегу Александровичу, а также коллективу кафедры металлургии Горного университета во главе с заведующим Бричкиным Вячеславом Николаевичем за неоценимую помощь и консультации при выполнении диссертационной работы.

Часть разделов диссертации выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (регистрационный номер проекта 18-19-00577 от 26.04.2018).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы, включающего 101 наименование. Работа изложена на 148 страницах машинописного текста, содержит 40 таблиц и 53 рисунка.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранного направления исследования, а также показано соответствие темы диссертации тематике научной школы Горного университета, сформулирована цель и определены задачи.

В первой главе рассмотрены основные месторождения РФ, минералогический состав руд, приводится анализ существующих методов подготовки низкокачественного сырья, а также технологии, способствующие интенсификации процесса переработки таких руд.

Во второй главе исследован процесс термической активации бокситового сырья, а также влияние обжига не только на глубину обескремнивания, но и на технологию регенерации кремнещелочных растворов. Обоснована методика проведения лабораторных исследований.

В третьей главе исследован механизм регенерации кремнещелочных растворов, их состав, свойства. Разработано техническое решение по проведению двухстадийной регенерации кремнещелочного раствора.

В четвертой главе рассматривается применение низкокалорийного топлива в печах для термической активации бокситов. Выполнены исследования по изменению насыпной плотности обжигаемого материала при его движении по зонам печи. Приведён

алгоритм расчета горения топлива, что позволило получить математическую модель процесса обжига сырья в трубчатой вращающейся печи.

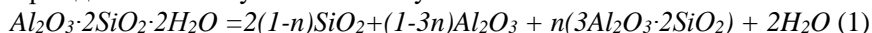
В пятой главе приводится сравнительный анализ технико-экономических показателей работы трубчатых вращающихся печей при замене традиционных видов топлив на низкокалорийное (генераторный газ), а также экологическая оценка предлагаемого технологического решения.

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

Основные результаты исследований отражены в следующих защищаемых положениях

1. Повышение глубины очистки оборотных кремнещелочных растворов в способе «Термохимия-Байер» может быть достигнуто путем проведения карбонизации, что позволяет выделить из раствора оксид алюминия, диоксид кремния и после стадии каустификации вернуть их в технологический процесс.

Процесс очистки или регенерации оборотных кремнещелочных растворов осуществляется с целью доизвлечения оксида алюминия, а также компенсации потерь щелочи и возвращения ее на обескремнивание новых партий термоактивированного боксита. При моделировании процесса регенерации следует учитывать не только природу растворов, получаемых в результате обескремнивания, а именно повышенное содержание щелочи, при относительно малом содержании диоксида кремния и оксида алюминия, но и те необратимые изменения в структуре бокситов, происходящие при проведении термической активации, влияющие на процесс. Было доказано, что термическое разложение кремнийсодержащих минералов бокситов является многостадийным процессом, который в низкотемпературной области связан с образованием аморфных форм кремнезёма и оксида алюминия с последующим образованием термодинамически устойчивого муллита:



Термическое воздействие также предполагает образование дефектов кристаллической решетки и увеличение константы скорости реакции на стадии обескремнивания термоактивированного боксита. Для проверки

этого утверждения исходные и обожженные образцы бокситов Вежаю-Ворыквинского месторождения подвергались обескремниванию щелочными растворами при различных температурах, определялась степень извлечения диоксида кремния в раствор, на основании чего были получены графические зависимости изменения скорости реакции от температуры обескремнивания (рисунок 1). Полученные результаты

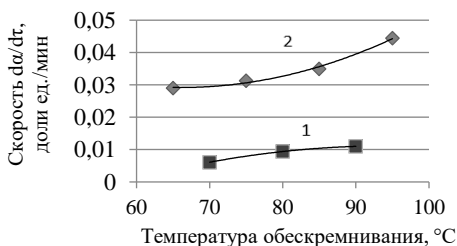


Рисунок 1 – Скорость протекания процесса обескремнивания для исходного (1) и термоактивированного бокситов (2)

подтвердили высказывание о целесообразности использования термической активации, приводящей к возрастанию скорости протекания процесса.

Исследования по определению влияния остаточной концентрации диоксида кремния и оксида алюминия на процесс регенерации

кремнещелочных растворов были проведены следующим образом: в щелочной раствор с концентрацией Na_2O_K 150 г/дм³ вводилось различное количество Al_2O_3 и SiO_2 . Затем была определена динамика процесса обескремнивания термоактивированного боксита в зависимости от исходного состава раствора (рисунок 2а).

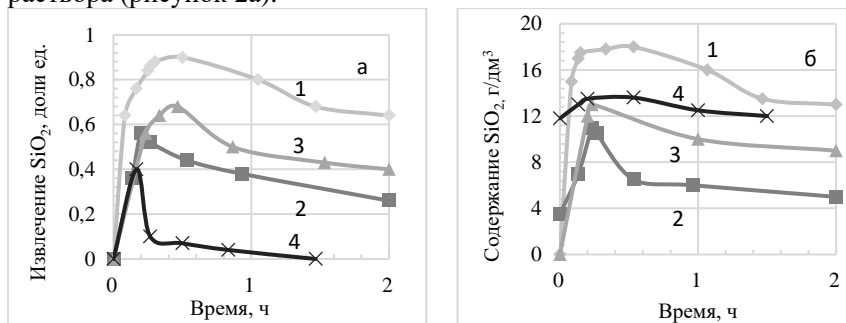


Рисунок 2 – а) – Изменение извлечения SiO_2 в зависимости от состава оборотного щелочного раствора (150 г/дм³ Na_2O_K): 1 – без добавок; 2 – 3,7 г/дм³ Al_2O_3 ; 3 – 3,5 г/дм³ SiO_2 ; 4 – 11,8 г/дм³ SiO_2 . б) Зависимость изменения содержания диоксида кремния в растворе от состава оборотного щелочного раствора: 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

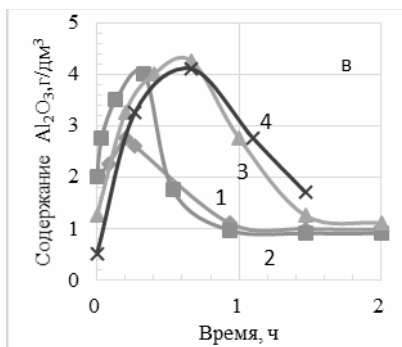


Рисунок 2 – в) Зависимость изменения содержания оксида алюминия в растворе от состава оборотного щелочного раствора: 1 – без добавок; 2 – 3,7 г/дм³ Al₂O₃; 3 – 3,5 г/дм³ SiO₂; 4 – 11,8 г/дм³ SiO₂

содержанию в растворе Al₂O₃ наблюдается сокращение времени для получения максимальной степени обескремнивания боксита (рисунки 2 а, 2 в).

Таким образом, для наиболее полного извлечения диоксида кремния из боксита в раствор требуется его глубокая очистка при проведении стадии регенерации, заключающейся не только в удалении диоксида кремния, но оксида алюминия. Проведение очистки оборотных кремнещелочных растворов по схеме аналогичной обескремниванию алюминатных растворов глиноземной промышленности не привело к положительному результату.

В предлагаемом способе процесс регенерации оборотного кремнещелочного раствора осуществляется в две стадии: на первой стадии путем проведения карбонизации из раствора выделяется в основном диоксид кремния, а на второй, за счет введения известкового молока, осуществляется каустификация щелочи (рисунок 3).

Способ осуществляется следующим образом: обожженный при 900°С боксит Вежаю-Ворыквинского месторождения, химический состав которого, %: 57,1 – Al₂O₃; 16,41 – SiO₂; 23,6 – Fe₂O₃; 0,93 – CaO; 2,8 – TiO₂, с кремниевым модулем (μ_{Si}) 3,48 подвергался совместно с пылевидными фракциями боксита гидрокласификации в

Содержание в щелочном растворе 3,7 г/дм³ Al₂O₃ или 3,5 г/дм³ SiO₂ вызывает резкое снижение извлечения диоксида кремния из боксита в раствор. Наличие 11,8 г/дм³ SiO₂ значительно тормозит процесс обогащения за счет совместного протекания как выщелачивания диоксида кремния, так и его связывания с оксидом алюминия в гидроалюмосиликат натрия (ГАСН). Характер кривых изменения извлечения и содержания диоксида кремния во времени остаются прежними (рисунки 2 а., 2 б.). При начальном

кремнещелочном растворе, содержащем, г/дм³: 178,00 Na_2O_k ; 10,92 – SiO_2 ; 5,61 – Al_2O_3 .

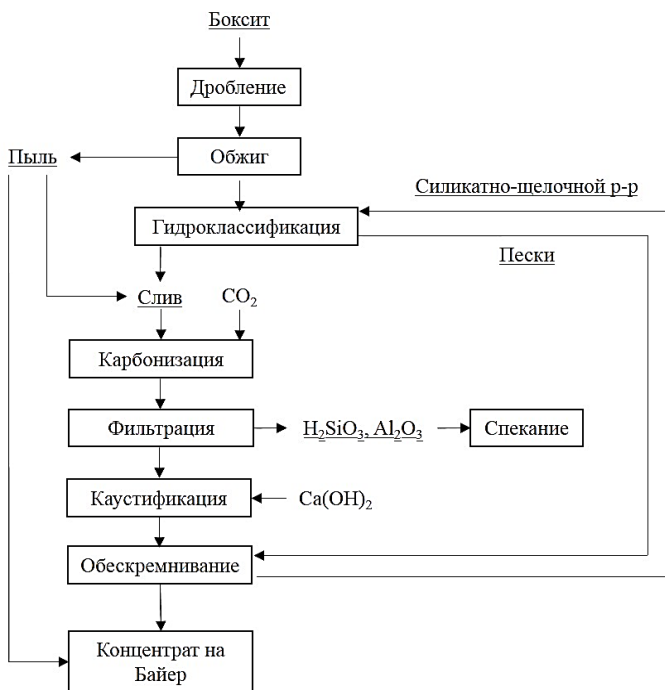


Рисунок 3 – Предлагаемая схема двухстадийной регенерации оборотного кремнещелочного раствора

Выход пылевидных фракций при обжиге составлял 23,48%. Слив классификации вместе с частицами $\leq 0,10-0,25$ мм отфильтровывается с целью выделения твердой фазы, а фильтрат подвергался на первой стадии процессу карбонизации при: температуре 90°C, расходе $CO_2-0,04\text{м}^3/(\text{м}^3\cdot\text{с})$; продолжительности 60 мин. Образовавшийся раствор, с нулевым содержанием диоксида кремния, после фильтрации подвергался на второй стадии каустификации и направлялся на обогащение крупных фракций обожженного боксита, проточным методом при 91 °C в течение 3 часов. Химический состав концентрата после обогащения %: 62,07 – Al_2O_3 ; 6,32 – SiO_2 ; 24,58 – Fe_2O_3 и $\mu_{Si} = 9,8$.

Полученный бокситовый концентрат подвергался измельчению до фракции ≤ 80 мкм и автоклавному выщелачиванию при 265°C в течение 2 часов совместно с твердой фазой после фильтрации слива гидроклассификации обратным алюминатным раствором с концентрацией $\text{Na}_2\text{O}_k - 300$ г/дм³ и каустическим модулем $\alpha_k=3,5$. Извлечение глинозема составило 88,6%, что на 1,2 % ниже теоретически возможного.

В рамках предлагаемого способа, изучался процесс автоклавного выщелачивания при внесении различного количества оксида кальция, в качестве наиболее рациональной активизирующей добавки для выщелачивания диаспоровых и диаспор-бемитовых бокситов. Для исследований был взят термоактивированный боксит Вежаю-Ворыквинского месторождения ($\mu_{\text{Si}}=2,9$), после проведения обескремнивания обратным щелочным раствором, был подготовлен бокситовый концентрат, (масс. %): 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 и $\mu_{\text{Si}}= 11,6$.

Для определения вскрываемости полученного продукта, проводилось автоклавное выщелачивание при температуре 240°C , обратным алюминатным раствором Na_2O_k с концентрацией 250 г/дм³ и каустическим модулем (α_k) =3,5. Полученная бокситовая пульпа поступала на фильтрацию. Твердая фаза, после промывки горячей водой, подвергалась полному силикатному анализу, на основании которого рассчитывалась степень извлечения оксида алюминия.

Степень извлечения Al_2O_3 (γ) для твердой и жидкой фаз рассчитывались соответственно по формулам (1) и (2):

$$\gamma = \left[1 - \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3_{\text{б.к.}} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3_{\text{к.ш.}}}{\text{Fe}_2\text{O}_3_{\text{к.ш.}} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3_{\text{б.к.}}} \right] \cdot 100\%, \quad (1)$$

$$\gamma = \left[\frac{V \cdot 10^{-3} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{а.р.}} - \text{Al}_2\text{O}_3_{\text{о.р.}})}{m \cdot \text{Al}_2\text{O}_3_{\text{б.к.}}} \right] \cdot 100\%, \quad (2)$$

где Fe_2O_3 и Al_2O_3 – процентное содержание в красном шламе (к.ш.) и бокситовом концентрате (б.к.), %, V – объем оборотного раствора использованный для выщелачивания навески боксита массой m , см³, Al_2O_3 – содержание оксида алюминия в алюминатном (а.р.) и оборотном (о.р.) растворах, г/дм³; m – масса навески бокситового концентрата, г.

Влияние дозировки вводимого оксида кальция (от 0 до 26,4 %) определялось не только на извлечение Al_2O_3 , но и на потери щелочи с красным шламом. По анализу твердой фазы было установлено, что по

мере увеличения количества CaO снижается не только содержание щелочи в красном шламе, но и извлечение глинозема из концентрата в раствор. На рисунке 4 приводится зависимость степени извлечения оксида алюминия на стадии байеровского выщелачивания от дозировки вводимого оксида кальция.

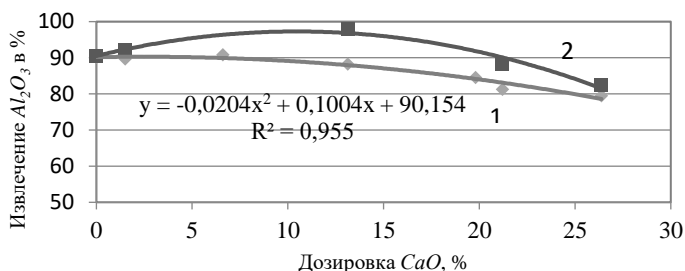


Рисунок 4 – Извлечение Al_2O_3 (%) по твердой (1) и жидкой (2) фазе в зависимости от дозировки оксида кальция

Из уравнения регрессии нашли наилучший показатель дозировки оксида кальция, который составил 2,5% от навески бокситового концентрата, при этом извлечение оксида алюминия из бокситового концентрата в алюминатный раствор составило 90,28% (или 98,8 % от теоретически возможного извлечения).

Для изучения возможности доизвлечения глинозема из красного шлама, он подвергался выщелачиванию ($Na_2O_{yz.} = 50$ г/дм³, $T = 95^\circ C$, Ж:Т=5:1, $t = 2-6$ ч). Доизвлечение Al_2O_3 5-6% от содержания в бокситовом концентрате. Также, в результате выщелачивания удалось частично перевести карбонатную щелочь в каустическую.

2. Проведение термической активации бокситов возможно с применением низкокалорийного топлива, что позволяет снизить экологическую нагрузку на окружающую среду, а также утилизировать отходящие печные газы, за счет использования их при карбонизации оборотных кремнeshелочных растворов на стадии регенерации.

Одним из перспективных направлений в сфере модернизации глиноземного производства является замена традиционного топлива, используемого для обжига, термической активации, процессов спекания. С этой точки зрения все большую актуальность приобретают технологии с применением синтез-газа, основным преимуществом

которых является низкий уровень негативного воздействия на окружающую среду, так как при сгорании такого топлива образуется меньшее количество вредных химических соединений в дымовых газах, как основного источника загрязнения воздуха промышленной зоны.

Для изучения возможности перехода на генераторный газ при переработки алюминийсодержащего сырья по способу «Термохимия-Байер», необходимо было определить не только технологические параметры исходного материала, но и соответствие температурному режиму процесса термической активации низкокачественного боксита, для чего были произведены лабораторные исследования по обжигу низкокачественных бокситов Вежаю-Ворыквинского месторождения Среднего Тимана в муфельной печи. Было подготовлено два образца материала по 100 г с заранее известным химико-минералогическим составом (РСА). Перед термической активацией боксит измельчался в агатовой ступке до крупности ≤ 1 мм. По мере протекания обжига материала образцы извлекались из муфельной печи и использовались в опытах по определению насыпной плотности (ГОСТ 19440-94), затем вновь подвергались обжигу до следующей температурной отметки. Измерения выполнялись до 1000 °С (рисунок 5).

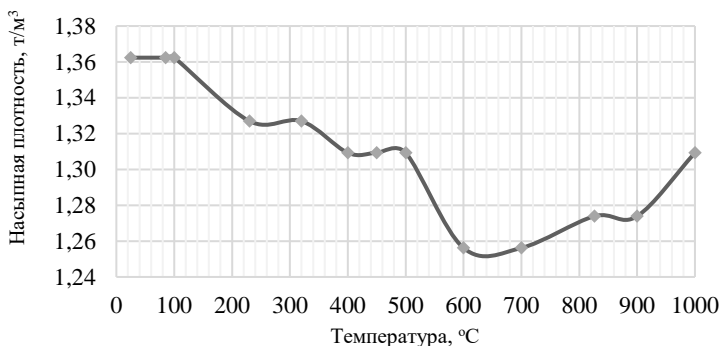


Рисунок 5 – Динамика изменения насыпной плотности по мере роста температуры обжига боксита

Начиная со 100 °С, наблюдается уменьшение показателя насыпной плотности, в связи с испарением внешней влаги, входящей в состав боксита. После 230 – 320 °С, достигается временное постоянство насыпной плотности за счет полностью испарившейся внешней влаги и

недостаточной температуры для начала структурных превращений в минералах боксита. При температурах 320 – 600 °С происходят структурные изменения минералов боксита (разложение бемита и диаспора) до наступления равновесия. Дальнейшее увеличение температуры (>700 °С) приводит к росту насыпной плотности материала в связи с окислением двухвалентной формы железа, разложением соединений железа и каолинита. Также, высокая температура провоцирует разрушение более прочных структур группы шамозитов.

Исследование возможности применения низкосортного технологического топлива в процессе термической активации бокситов способа «Термохимия-Байер» проводилось на примере генераторного газа состава, % (об.): 15 – CO_2 , 0,8 – H_2S , 0,3 – C_mH_n , 7,6 – CO , 8,2 – H_2 , 2,5 – CH_4 , 63,1 – N_2 , 1,1 – O_2 . Влажность газа $W = 10$ г/м³. Характеристики процесса горения генераторного газа приведены в таблице 1.

Таблица 1– Рассчитанные характеристики горения генераторного газа

Характеристика	Значение
Теплотворная способность Q_p^H , МДж/м ³	4,44
Коэффициент избытка воздуха, α	1,05
Теоретическое количество воздуха $L_{теор.}$, м ³ /м ³	1,05
Количество образующихся газообразных продуктов горения V_z , м ³ /м ³	1,98
Теплосодержание продуктов горения i_0 , МДж/м ³	2,25
Калориметрическая температура горения, (x=0, y=0), °С	1402
Состав продуктов горения, в об. дол.:	
CO_2	$0,151 \cdot (1-x)$
CO	$0,151x$
H_2O	$0,106 \cdot (1-y)$
H_2	$0,106y$
O_2	$0,076x + 0,053y + 0,0053$
N_2	$0,733$
SO_2	$0,004$

Примечание – x и y – коэффициенты диссоциации соответственно CO_2 и H_2O .

Ввиду того, что калориметрическая температура процесса горения практически недостижима, для решения поставленной задачи следует рассчитать теоретическую температуру или температуру продуктов сгорания топлива при частичной диссоциации диоксида углерода и водяного пара. Следовательно, при решении задачи необходимо принять во внимание наличие трех неизвестных: температуры, степени диссоциации диоксида углерода и паров воды.

Проиллюстрируем предлагаемый нами аналитический метод расчета теоретической температуры горения. Если обозначить K_1 – константа равновесия реакции: $2CO \leftrightarrow 2CO + O_2$, K_2 – константа равновесия реакции: $2H_2O \leftrightarrow 2H_2 + O_2$, K_3 – константа равновесия реакции $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$, то численно их можно рассчитать по формулам (3) и (4):

$$K_1 = \frac{(CO_2)^2}{(CO)^2 \cdot (O_2)} = \frac{(1-x)^2 \cdot (1+0,5CO_2 \cdot x + 0,5H_2O \cdot y)}{x^2 \cdot (0,5CO_2 \cdot x + 0,5H_2O \cdot y + O_2)}, \quad (3)$$

$$K_3 = \frac{(CO) \cdot (H_2O)}{(CO_2) \cdot (H_2)} = \frac{x \cdot (1-y)}{(1-x) \cdot y} \rightarrow y = \frac{x}{K_3 \cdot (1-x) + x}, \quad (4)$$

где: x , y - соответственно степени диссоциации CO_2 и паров H_2O ; (CO_2) , (CO) , (H_2) , (H_2O) , (O_2) -равновесное парциальное давление.

Введем новую величину (z) и составим систему уравнений, обладающую признаком сходимости, для решения которой воспользуемся методом последовательных приближений:

1. Принимаем значение x_1 и находим $y_1 = \frac{x_1}{K_3 \cdot (1-x_1) + x_1}$

2. Вычисляем $z_1 = \frac{(1+0,5CO_2 \cdot x + 0,5H_2O \cdot y)}{(0,5CO_2 \cdot x + 0,5H_2O \cdot y + O_2)}$, но так как $z_1 = \frac{K_1 \cdot x^2}{(1-x)^2}$, то

3. $x_2 = \frac{-z_1 \pm \sqrt{K_1 \cdot z_1}}{(K_1 - z_1)}$ и так далее до заданного значения $[\pm \Delta x] = x_n - x_{n+1}$

Искомую теоретическую температуру процесса горения при данном теплосодержании можно найти по формуле: $t = i_0 / \sum v_r \cdot \bar{c}_r$, (5)

где i_0 – теплосодержание продуктов горения, кДж/м³, v_r , – объемная доля продукта горения; \bar{c}_r – средняя теплоемкость продукта горения, кДж/(м³·К);, воспользовавшись для этого значениями средних теплоемкостей газов для различных температурных интервалов, приведенных в виде таблиц в справочной литературе.

Нами предложено для этого воспользоваться нижеприведенной формулой (6):

$$t = \frac{i_0}{\sum V_i \left(a_i + \frac{1}{2} b_i \cdot (T + 273) + \frac{c_i}{273T} \right)}, \quad (6)$$

где i_0 – теплосодержание продуктов горения, кДж/м³; V_i – объемная доля продукта горения или его парциальное давление;

$\bar{c} = \left(a_i + \frac{1}{2} b_i \cdot (T + 273) + \frac{c_i}{273T} \right)$ (7) – средняя теплоемкость продукта горения в интервале температур от 273 К до Т К, в кДж/(м³·К); a_i , b_i , c_i – коэффициенты из справочника термодинамических величин.

Таким образом, предлагаемый алгоритм нахождения теоретической температуры процесса горения сводится к чисто аналитическому решению, позволяющему провести расчет с помощью пакета MS Excel.

В результате произведенных расчетов и с учетом пирометрического коэффициента была получена температура 1050°С. Таким образом, было доказано соблюдение необходимого температурного режима для процесса термической активации бокситов при использовании генераторного газа.

На основании методических указаний по проектированию печей, в программе Excel был разработан алгоритм расчета процесса термической активации в трубчатой вращающейся печи, в результате которого были получены следующие сводные данные процесса обжига бокситов с использованием различных видов топлива (таблица 4).

Таблица 4 – Технические показатели использования различных видов топлива в трубчатой вращающейся печи для термической активации боксита

Показатель	Вид топлива			
	Угольная пыль	Мазут	Природный газ	Генераторный газ
Расход топлива кг/сут, м ³ /сут	42000	28500	31500	99000
Температура процесса горения, °С	1732	1980	1960	1402
Количество отходящих газов, м ³ /сут	485049	445530	415920	370440

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной диссертационной работе приведены теоретические и экспериментальные исследования, на основе которых были

разработаны и научно обоснованы технические решения по регенерации кремнещелочных растворов, полученных в результате переработки низкокачественного алюминийсодержащего сырья способом «Термохимия-Байер», а также обосновано улучшение технико-экономических и экологических показателей в результате замены технологического топлива в данном процессе на генераторный газ.

- Определено влияние минералогического состава низкокачественных высококремнистых бокситов на проведение процесса термической активации и процесса селективного удаления диоксида кремния.

- Доказано влияние остаточного содержания диоксида кремния и оксида алюминия в оборотном щелочном растворе на показатели процесса обескремнивания термоактивированного боксита.

- Предложен способ двухстадийной регенерации оборотного кремнещелочного раствора в способе «Термохимия-Байер» и подана заявка на изобретение, заключающаяся в проведении на первой стадии процесса карбонизации с выделением диоксида кремния и каутификации карбонатного раствора на второй.

- Найден наилучший показатель дозировки оксида кальция при автоклавном выщелачивании бокситового концентрата, полученного при обескремнивании термоактивированного сырья равный 2,5%.

- Приведены алгоритмы расчётов процесса горения топлива и трубчатой вращающейся печи, по которым произведена оценка возможности применения низкокалорийного топлива при термической активации бокситового сырья.

- Доказана возможность снижения экологически вредных выбросов при сжигании генераторного газа, а именно сокращение количества отходящих дымовых газов и снижение количества оксидов серы и азота.

- Научные положения диссертации и технические разработки обеспечивают дальнейшее развитие теории и технологии глиноземного производства, а полученные результаты могут быть рекомендованы при проведении научно-исследовательских и проектных работ при переработке бокситов способом «Термохимия-Байер», а также к процессам сушки, обжига, спекания любого алюмосиликатного сырья.

Содержание работы отражено в следующих основных публикациях:

1. **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.– Т.23.– № 2.– 2019. – С. 395-403(**ВАК**)
2. **Рис, А.Д.** Роль термической активации при получении глинозема из низкокачественных бокситов / **В.М.Сизяков В.М., О.А. Дубовиков, А.Д. Рис, А.В. Сундуров** // Вестник Иркутского Государственного Технического Университета. – Т.23.– № 5.– 2019. – С. 1032-1041 (**ВАК**)
3. **Ris, A.D.** Thermochemical activation of hydrated aluminosilicates and its importance for alumina production / **О.А. Dubovikov, V.N. Brichkin, A.D. Ris, A.V. Sundurov** // *Non-ferrous Metals*, 2018 P. 10-15 (**Scopus**)
4. **Тихонова (Рис), А.Д.** Теория и практика способа термохимия-Байер/ **О.А. Дубовиков, Д.А. Логинов, А.Д. Тихонова (Рис)** // Горная книга (ГИАБ, Специальный выпуск 60-1).– 2015. – С. 97-107
5. **Тихонова (Рис), А.Д.** 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
6. **Рис, А.Д.** Регенерация кремнщелочных растворов в способе термохимия-Байер /**О.А. Дубовиков, А.Д. Рис** // Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов: матлы VII Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием. – Иркутск: Изд-во ИРНТУ, 2017. – С. 34-36.
7. **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
8. Патент 2613983 Российская Федерация, МПК C01F7/08, C0137/04, C22B3/04. Способ получения глинозема из хромсодержащих бокситов / **О.А. Дубовиков, Д.А. Логинов, А.Д. Тихонова (Рис), А.А. Шайдулина**; заявитель и патентообладатель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет". – № 2016106900; заявл. 25.02.2016; опубл. 22.03.2017 г, Бюл. №9. – 11 с.