

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский горный университет»

На правах рукописи

Элдиб Амр Басьюни Саад



**КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА НИЗКОСОРТНОГО
АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ ЕГИПТА С ПОЛУЧЕНИЕМ
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ГЛИНОЗЁМА И ПОПУТНОЙ ПРОДУКЦИИ**

Специальность 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
доцент **Бричкин В.Н.**

Санкт-Петербург – 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 ОБОСНОВАНИЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ НА ОСНОВЕ АНАЛИЗА ИЗВЕСТНЫХ СПОСОБОВ ПЕРЕРАБОТКИ ВЫСОКОКРЕМНИСТОГО АЛЮМИНИЕВОГО СЫРЬЯ.....	10
1.1 Традиционные виды алюминийсодержащего сырья, используемого при производстве глинозема, и способы их переработки	10
1.2 Анализ нетрадиционных видов алюминийсодержащего сырья для которых имеется опыт переработки с получением продукции металлургического и иного назначения.....	18
1.3 Анализ известных технологий и способов переработки небокситового сырья	28
1.4 Выводы по Главе 1.....	39
ГЛАВА 2 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВЫБРАННОГО СПОСОБА ПЕРЕРАБОТКИ СЫРЬЯ С ПОЛУЧЕНИЕМ ГЛИНОЗЁМА И ПОПУТНОЙ ПРОДУКЦИИ.....	41
2.1 Системы, имеющие значение при спекании каолинового сырья.....	41
2.2 Основы теории твёрдофазных взаимодействий и их приложение к системам и процессам, используемым при переработке каолиновых руд и концентратов	48
2.3 Структура и химия каолина	56
2.4 Методы активации каолиновой руды для повышения процента извлечения глинозема.....	62
2.5 Выводы по Главе 2.....	63
ГЛАВА 3 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ. ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА И ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ ВСКРЫТИИ КАОЛИНОВОГО СЫРЬЯ СПОСОБОМ СПЕКАНИЯ С ИЗВЕСТНЯКОМ.....	65
3.1 Методика проведения экспериментальных исследований.....	65
3.2 Исследование химико-минералогического состава каолиновой руды.....	67
3.3 Оптимизация процесса спекания и объяснение механизма процесса выщелачивания..	86
3.4 Выводы по Главе 3.....	107
ГЛАВА 4 ОТРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕЖИМА ВСКРЫТИЯ КАОЛИНОВОГО СЫРЬЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АКТИВИРУЮЩЕГО ВОЗДЕЙСТВИЯ УГЛЕРОДИСТЫХ ДОБАВОК И ПОИСК ПРЕДПОЧТИТЕЛЬНОГО РЕЖИМА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ КАОЛИНОВОГО СПЕКА	109

4.1 Исследование активирующего эффекта углерода при спекании известняково-каолиновой шихты.....	109
4.2 Поиск предпочтительного режима выщелачивания каолинового спека	134
4.3 Влияние силикатного модуля сырья ($v\text{SiO}_2/v\text{Al}_2\text{O}_3$) на извлечение оксида алюминия	140
4.4 Выводы по Главе 4.....	142
ГЛАВА 5 РАЗРАБОТКА АППАРАТУРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ ДЛЯ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ИЗВЕСТНЯКОВО-КАОЛИНИТОВЫХ ШИХТС ВВЕДЕНИЕМ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ДОБАВОК.....	144
5.1 Мокрый способ приготовления известняково-каолиновой шихты	146
5.2 Предлагаемый сухой способ приготовления известняково-каолиновой шихты.....	148
5.3 Расчёт базовых экономических показателей предлагаемой технологии	151
5.4 Выводы по Главе 5.....	153
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	154
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ.....	156
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	157

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

В связи с неуклонным ростом мирового объёма производства и потребления алюминия, и постепенным истощением традиционного бокситового сырья неизменно растёт интерес к вовлечению в производственную сферу алюмосиликатов природного и техногенного происхождения. Особый интерес это сырьё представляет для регионов и стран с ограниченными запасами высококачественных бокситов или их полным отсутствием. В полной мере такую тенденцию подтверждает опыт Российской Федерации и ряда других государств, полноценно использующих технологии переработки низкокачественного (высококремнистого) алюминийсодержащего сырья и продолжающих их совершенствование. Характерным примером небокситового региона мира, нуждающегося в создании собственной сырьевой базы производства алюминия, является Арабская Республика Египет, располагающая мощностями для производства алюминия, но не имеющая собственного производства глинозёма и вынужденная его импортировать в значительных объёмах. В то же время Египет обладает значительными запасами каолина и является одним из крупнейших поставщиков обогащенного и необогащенного каолина на Ближнем Востоке и в Африке. Это создаёт принципиальную возможность использования данного ресурса в интересах производства глинозёма, но требует решения комплекса вопросов, обеспечивающих достижение высокой эффективности технологического процесса и его конкурентоспособности с учётом ограниченного мирового опыта производства глинозёма из каолина и аналогичных видов сырья.

Степень разработанности темы исследования. Значительный вклад в развитие технологии комплексной переработки небокситового сырья сделан российскими специалистами (учёными), в том числе: В. А. Мазелем, Л. П. Ни, В. Д. Пономаревым, В. С. Сажиним, М. Г. Манвеляном, М. Н. Смирновым, Н. И. Ереминым, В. М. Сизяковым, В. И. Захаровым, А. И. Лайнером и Ю. А. Лайнером, Г. З. Насыровым, и др. Не менее весомым является вклад творческих коллективов Всероссийского алюминиево-магниевого института (ВАМИ), Института металлургии им. А. А. Байкова (ИМЕТ РАН), МИСИС, ИХТРЭМС КНЦ РАН, ИХТТ УрО РАН, Пикалевского глиноземного завода, Ачинского глинозёмного комбината и целого ряда других исследовательских и производственных организаций. Заметное место в этом ряду занимают исследования научной школы Санкт-Петербургского горного университета, определившие пути дальнейшего повышения эффективности переработки нефелинового сырья и производства новых видов попутной продукции. В то же время ранее выполненные разработки по получению

глинозёма из каолина способом спекания не получили существенного развития в последние десятилетия и для их адаптации к современному производственному комплексу нуждаются в заметном улучшении технологических показателей.

Диссертационная работа выполнена в рамках реализации проектной части государственного задания № 11.4098.2017/ПЧ от 01.01.2017, а также при поддержке Российского научного фонда по Соглашению № 18-19-00577 от 26.04.2018, что подтверждается ссылками на данные источники финансирования в публикациях автора по теме диссертации.

Цель работы

Повышение эффективности технологического процесса комплексной переработки каолиновых руд и концентратов с получением металлургического глинозёма и попутной продукции.

Идея работы заключается в интенсификации процесса саморассыпания известняково-каолинового спёка за счёт активирующего воздействия углеродистых добавок в составе шихты, что в совокупности с выбором режима выщелачивания обеспечивает наилучшие условия для химического извлечения компонентов.

Задачи исследований:

1. Анализ сырьевой базы низкосортного алюминиевого сырья Арабской Республики Египет и оценка возможности её переработки;
2. Научное (физико-химическое) обоснование предполагаемых технических решений, включая исследование механизма фазовых превращений в процессе спекания и охлаждения спёка, в том числе при участии активирующих углеродистых добавок, а также механизма формирования кристаллической структуры продуктов при выщелачивании спёка;
3. Методическая проработка экспериментальных исследований, включая использование метода математического планирования и покоординатной оптимизации при установлении предпочтительного режима выщелачивания спёка;
4. Экспериментальное определение закономерностей спекания, саморассыпания спёков и их выщелачивания с установлением показателей химического извлечения оксида алюминия и предпочтительных технологических режимов пиро-гидрометаллургического вскрытия каолинового сырья;
5. Разработка принципиальной технологической схемы комплексной переработки каолиновых руд и концентратов, обеспечивающей достижение ресурсосберегающего эффекта и снижение углеродного следа технологического процесса.

Научная новизна работы:

1. Экспериментально установлено активирующее влияние углеродсодержащей добавки на показатели спекания известняково-каолиновой шихты и величину извлечения Al_2O_3 из полученных продуктов, что обеспечивает прирост извлечения Al_2O_3 до 14,5% в зависимости от силикатного модуля сырья, природы и дозировки углеродистого материала при заданной температуре спекания (1250-1360 °С), а достигнутый максимум извлечения оксида алюминия составляет 93,5 %;

2. Показано, что положительное влияние углеродистой добавки связано с понижением метастабильной устойчивости белита к фазовому переходу $\beta-C_2S$ в $\gamma-C_2S$ и развитию эффекта саморассыпания спёка, сопровождающегося повышенной аморфизацией фаз и ростом химического извлечения оксида алюминия при выщелачивании спека. В то же время формирование термодинамически прочного и трудновскрываемого геленита и муллита с ростом дозировки углеродистой добавки снижает показатели извлечения, что объясняет наличие максимума извлечения в зависимости от содержания углеродистой добавки в шихте;

3. Установлено, что в исследованном диапазоне режимных показателей выщелачивания каолиновых спёков для концентрации содового раствора 120 ± 20 г/л, температуры выщелачивания $70 \pm 20^\circ C$, отношения Ж:Т в пульпе 5 ± 2 кг/кг и продолжительности процесса от 5 до 25 мин., извлечение оксида алюминия в раствор является сложной функцией указанных факторов и допускает его изменение от минимального значения 54,7 % до максимального 85,2 %, что говорит о высокой чувствительности процесса к условиям его осуществления и значимости всех переменных факторов.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Научно обосновано активирующее влияние углеродсодержащей добавки в составе известняково-нефелиновой шихты на показатели химического извлечения Al_2O_3 , что позволило предложить состав шихты для производства глинозёма способом спекания, отличающийся тем, что шихта дополнительно содержит углеродсодержащую добавку в количестве от 0,5 до 4,0 % по отношению к сумме каолиновой руды и известняка (№ заявки 2021104305);

2. Обоснован многостадийный механизм содового выщелачивания каолинового спека, а также показано многофакторное влияние режима выщелачивания на показатели извлечения оксида алюминия, что позволило предложить способ переработки спека, обеспечивающий максимальное извлечение Al_2O_3 в раствор;

3. Результаты диссертационной работы представляют интерес для разработки опытного технологического регламента и проведения предварительного технико-экономического обоснования получения глинозёма и попутной продукции (портландцемента) на основе переработки каолинового сырья Арабской Республики Египет, а также применительно к минерально-сырьевому комплексу России и других заинтересованных сторон;

4. Научные и практические результаты могут быть использованы в учебном процессе с их включением в лекционные курсы и лабораторные практикумы при подготовке специалистов по направлению «Металлургия» по дисциплинам «Металлургия легких металлов», «Специальный курс. Производство глинозема».

Методология и методы исследований:

В работе использованы теоретические и экспериментальные методы исследования, включая термодинамический и кинетический анализ систем и протекающих в них процессов, методы планирования экспериментов и математической статистики. Исследование технологических материалов и продуктов выполнялось с применением известных отраслевых методик, а также высокотехнологичных методов лазерного микроанализа частиц, рентгеновской дифрактометрии, рентгенофлуоресцентного и термического анализа, оптической и электронной микроскопии. При выполнении экспериментальных исследований применялось физическое моделирование технологических процессов и систем. На отдельных этапах обработки данных использованы стандартные и специализированные программные пакеты.

Степень обоснованности и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, содержащихся в диссертации: Обусловлена их соответствием известным тенденциям развития производства глинозема, ранее полученным результатам и разработкам, а также доказывается с позиций современной теории металлургических процессов и практики осуществления аналогичных процессов, статистической значимостью факторов использованных в экспериментальных исследованиях, применением высокотехнологичных методов физико-химического анализа и обработки данных.

Положения, выносимые на защиту:

1. Введение в состав известняково-каолиновой шихты углеродистой добавки различной природы в количестве от 1 до 4 % обеспечивает снижение температуры фазообразования и повышенное извлечение оксида алюминия на стадии содового выщелачивания спёка, что объясняется её активирующим воздействием на механизм

твёрдофазных взаимодействий, в том числе определяющих наилучшие условия для развития эффекта саморассыпания спека.

2. Максимальное извлечение оксида алюминия из каолинового спека достигается при концентрации содового раствора 80 г/л и его температуре 50 °С, отношении Ж:Т = 4/1 и продолжительности процесса, составляющей 10 минут, что обеспечивает извлечение в раствор до 88-93 % оксида алюминия и получение шлама пригодного для производства порландцемента высоких сортов.

Апробация результатов

Основные результаты диссертации докладывались на Российских и международных научных конференциях: I Всероссийская научная конференция «Современные образовательные технологии в подготовке специалистов для минерально-сырьевого комплекса», Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, 28 сентября 2017; II Всероссийская научная конференция «Современные образовательные технологии в подготовке специалистов для минерально-сырьевого комплекса», Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, 27-28 сентября 2018; XV Международный форум-конкурс студентов и молодых ученых «Актуальные проблемы недропользования» Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, 13-17 мая 2019; XI Международный конгресс и выставка «Цветные металлы и минералы» XXV Конференция «Алюминий Сибири» XXXVII конференция «ICSOBA», Красноярск, Россия, 16-20 сентября 2019; XII Российско-Германская сырьевая конференция, Санкт-Петербургский горный университет, 27-29 ноября 2019; XVIII всероссийской конференции-конкурса студентов и аспирантов «Актуальные проблемы недропользования», Санкт-Петербургский горный университет, 15-17 апреля 2020; XV Международный форум-конкурс студентов и молодых ученых «Актуальные проблемы недропользования», Санкт-Петербургский горный университет, 17-19 июня 2020 и Международный семинар «Нанофизика и Наноматериалы», Санкт-Петербургский горный университет, 25-26 ноября 2020.

Публикации

Результаты диссертационной работы в достаточной степени освещены в 8 печатных работах, в том числе в 3 статьях - в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (далее – Перечень ВАК), в том числе 2 статьи, опубликованные в изданиях, входящих в МБДиСЦ CA(pt), Scopus и включенные в перечень ВАК,

3 публикации - в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus. Зарегистрирована 1 заявка на получение патента.

Структура диссертации

Диссертация состоит из оглавления, введения, 5 глав с выводами по каждой из них, заключения, списка литературы, включающего 209 наименований. Диссертация изложена на 170 страницах машинописного текста, содержит 116 рисунков и 30 таблиц.

ГЛАВА 1 ОБОСНОВАНИЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ НА ОСНОВЕ АНАЛИЗА ИЗВЕСТНЫХ СПОСОБОВ ПЕРЕРАБОТКИ ВЫСОКОКРЕМНИСТОГО АЛЮМИНИЕВОГО СЫРЬЯ

Российская алюминиевая промышленность - одна из ведущих отраслей цветной металлургии. По производству первичного технического алюминия Россия занимает второе место после Китая, опередив такие промышленно развитые страны, как США, Канада, Франция, Германия и другие [13, 14]. В то же время, алюминиевая промышленность Российской Федерации испытывает дефицит отечественных сырьевых ресурсов, в первую очередь высококачественных бокситов. После распада СССР особенно обострилась ситуация между производством алюминия и глинозема. Без альтернативного источника бокситового сырья Россия всегда будет вынуждена закупать глинозем из стран ближнего и дальнего зарубежья (Украина, Казахстан, Австралия, Гвинея и др.). Российская алюминиевая промышленность обеспечена собственным сырьем – бокситами и глиноземом примерно на 40% [28, 47, 51]. В то же время, в Российской Федерации имеются неисчерпаемые запасы различных небокситовых руд: каолиновые породы, высокоглиноземистые сланцы, анортозиты, щелочные алюмосиликаты (уртиты, нефелины, сынныриты), технические отходы (золы углей) и другие [4, 8, 9, 11, 12, 24, 31, 34, 37, 38, 41, 44, 46, 52].

Арабская Республика Египет относится к странам, в которых имеются значительные запасы алюмосиликатов, но достаточно беден по запасам бокситов. Поэтому разработка новых и совершенствование уже имеющихся способов переработки небокситового сырья представляет несомненный практический интерес [58, 59, 66, 98, 163]. В Египте представлены следующие алюминийсодержащие минералы: нефелин $(\text{Na,K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, каолинит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и различные глинистые образования на его основе [7, 97].

1.1 Традиционные виды алюминийсодержащего сырья, используемого при производстве глинозема, и способы их переработки

Алюминий по распространенности в земной коре занимает третье место после кислорода и кремния. В природе алюминий встречается только в соединениях (более 250 минералов), что определяется его высокой химической активностью. Алюмосиликаты наиболее распространенные в мире минералы, содержащие алюминий, но не в чистом виде, а в соединениях с кремнием. Они являются основой многих вулканических пород и

широко представлены в земной коре. Наиболее распространённые алюминийсодержащие минералы и породы представлены на рисунке 1.1 [23].



Рисунок 1.1 – Основные алюминийсодержащие минералы [23]

Применительно к производству глинозема, обычно рассматривают минеральные образования с содержанием оксида алюминия более 20-25 % и это является необходимым условием для экономически целесообразного их использования. На рисунке 1.2 приведен ряд минералов, представляющих интерес для алюминиевой промышленности, в том числе с производством других лёгких металлов и попутной продукции [23].

Минералы, в которых присутствует алюминий		
Название минерала	Вид	Формула минерала
Корунд		Al_2O_3
Диаспор, бёмит		$\text{HAlO}_2, \text{AlOOH}$
Хризоберилл		BeAl_2O_4
Гиббсит (гидраргиллит)		$\text{Al}(\text{OH})_3$
Кианит		$\text{Al}_2\text{O SiO}_4$
Каолинит		$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Мусковит		$\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Алунит		$(\text{Na}, \text{K})\text{Al}_3(\text{OH})_4(\text{SO}_4)_2$
Анортит		$\text{CaO Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
Нефелин		$(\text{Na}, \text{K})_2\text{O Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
Сподумен		$\text{Li}_2\text{O Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$
Криолит		Na_3AlF_6
Альбит		$\text{Na}_2\text{O Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$
Ортоклаз		$\text{K}_2\text{O Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$
Берилл		$3\text{BeO Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$

Рисунок 1.2 – Алюминий содержащие минералы, пригодные для промышленной переработки [23]

Под воздействием внешних факторов, таких как: перепады температуры, кислые и щелочные растворы, углекислота, происходит разрушение горных пород. В результате

образуются вторичные породы, характеризующиеся более высоким содержанием глинозёма. Важнейшими для промышленности и наиболее распространёнными минералами, содержащими алюминий, являются: бемит (диаспор) - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, гиббсит - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, нефелин - $(\text{K}, \text{Na})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и каолин - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, внешний вид которых представлен на рисунке 1.3.



Рисунок 1.3 - Минералы и руды для производства глинозема [23]

Диоксид кремния является основным компонентом большинства горных пород на земном шаре. Одновременно с этим, он является одной из наиболее вредных технологических примесей в боксите. В минеральном сырье он представлен в виде кварца, каолинита, опала и других минералов. В связи с этим, меньшее содержание SiO_2 и большее Al_2O_3 , при прочих равных условиях, повышают качество руды, определяемое через относительную величину содержания кремния - кремниевый модуль ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$) [23]. Чем выше значение кремниевого модуля, тем меньше затраты на производство глинозёма из бокситов, что позволяет дать их ориентировочную градацию по качеству, рисунок 1.4.



Рисунок 1.4 - Градация алюминийсодержащих руд по качеству [23]

По величине запасов бокситов Россия находится на шестом месте в мире с долей

6 %. По добыче бокситов РФ занимает восьмое место в мире; доля страны в мировой добыче составляет 2 %. Запасы бокситов разведаны в 28 странах и составляют 8,1 млрд т, ресурсы бокситов известны в 50 странах и оцениваются в 69,5 млрд т. Основными поставщиками бокситов на мировой рынок являются страны тропического и субтропического поясов: Австралия, Гвинея, Бразилия, Индия, Ямайка, Индонезия, разрабатывающие открытым способом поверхностные и близповерхностные месторождения, а также Китай, использующий как открытый, так и подземный способ разработки на глубоко залегающих месторождениях. Мировое производство бокситов в 2019 г.

Мировое производство бокситов в 2019 г. выросло по сравнению с предыдущим годом почти на 7 % до 357,8 млн т. Значительный рост производства отмечен в Малайзии (на 80 %), Индонезии (43 %), Гвинее (18 %), Индии (12 %), Саудовской Аравии (11 %). В Ямайке производство сократилось на 10 %.

На юго-западе Австралии находится крупнейший бокситовый рудник мира – Вейпа, годовая производительность которого составляет более 25 млн. т, что почти в пять раз превышает добычу бокситов в России. Другим крупнейшим в мире бокситовым рудником является Тромбетас в Бразилии, с объемом добычи 17 млн. т. В России, запасы высококачественных бокситов сконцентрированы в Свердловской области, Республике Коми и Архангельской области. На территории Сибири находится около 8% бокситов относительно невысокого качества [17]. Основные месторождения бокситов на территории Российской Федерации представлены на рисунке 1.5.

В зависимости от вида сырья применяют различные технологии, которые позволяют эффективно извлекать глинозём из исходного сырья. Основными методами производства глинозёма из бокситов являются способ Байера и способ спекания. На ряде производств их комбинируют, что позволяет перерабатывать сырье различного качества. Оба эти способа относятся к щелочным методам выделения глинозема из руд.

Вторым по популярности минералом, из которого получают глинозём, является нефелин - алюмосиликат натрия и калия. В природе он встречается вместе с апатитом, минералом из группы солей кальция с фосфором, образуя апатит-нефелиновые породы. Нефелиновые породы $(\text{Na,K})_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ содержат от 21 % до 33,7 % оксида алюминия, 40–48 % диоксида кремния (SiO_2) и 10-22 % оксида натрия (Na_2O), который на 10–20 % может быть замещен оксидом калия (K_2O). В качестве примесей в руде могут присутствовать оксиды кальция (CaO), галлия (Ga_2O_3), железа (Fe_2O_3) и др.

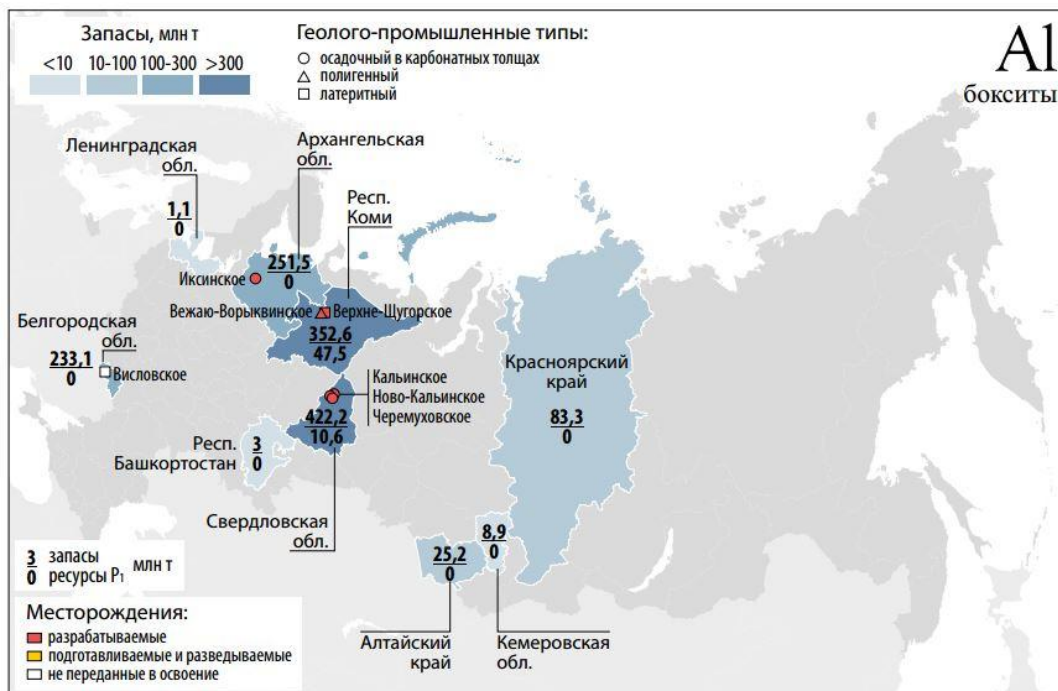


Рисунок 1.5 - Основные месторождения бокситов на территории России [17]

Россия является единственной в мире страной, использующей нефелиновые руды в качестве сырья для алюминиевой промышленности. Месторождения нефелиновых руд находятся в Мурманской области - Хибинская группа месторождений и Кемеровской области - Кия-Шалтырское месторождение и др. [17]. Расположение запасов нефелиновых руд на территории РФ представлено на рисунке 1.6.



Рисунок 1.6 - Запасы нефелиновых руд в России [17]

Качество нефелиновой руды определяется содержанием оксида алюминия, аналогично бокситам. Из нефелина, помимо глинозема, получают соду, поташ, сульфат калия, галлий, а из отходов производства изготавливают высококачественный цемент.

Производство глинозема по способу Байера

Ключевые элементы технологии переработки высококачественных бокситов щелочным гидрометаллургическим способом был разработан 1887-1889 годах Карлом Йозефом Байером в период его работы в России. Принципиальная схема этого способа приведена на рисунке 1.7.

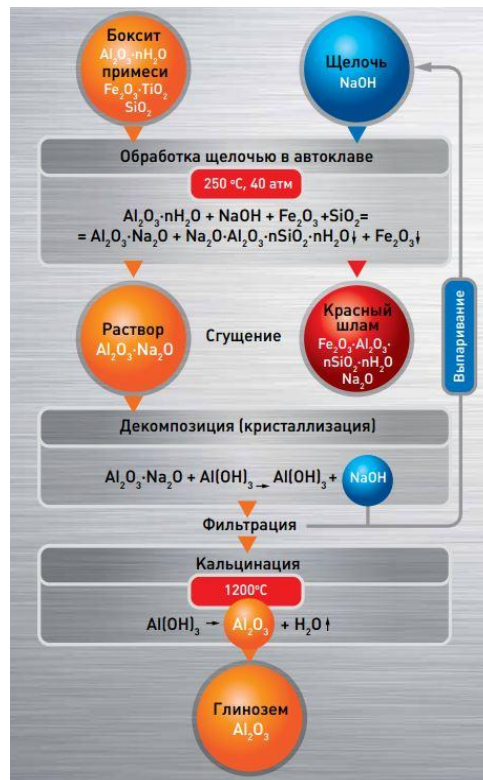
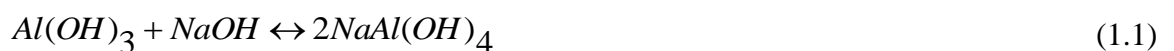


Рисунок 1.7 - Производство глинозема по способу Байера [23]

Метод Байера основан на свойстве кристаллической структуры гидроокиси алюминия, которая при высокой температуре хорошо растворяется в высококонцентрированном растворе каустической щелочи (NaOH), а при понижении температуры и концентрации вновь кристаллизуется [23, 33, 50]. В основе этого способа гидрохимической переработки лежит обратимая реакция, которая с целым рядом допущений может быть описана уравнением 1.1.



Прямая реакция представляет стехиометрию перевода алюминия в раствор (выщелачивание). Обратная реакция описывает процесс осаждения алюминия из

раствора.. Примеси, за исключением оксида кремния, не обладают свойством быстро и легко переходить в растворимую форму в щелочных растворах. В процессе выщелачивания алюминийсодержащие минералы взаимодействуют с раствором каустической щелочи и алюминий переходит в раствор в виде алюмината натрия, который затем подвергается гидролизу с выделением выпадающего в осадок гидроксида алюминия. Продукционный осадок гидроксида алюминия промывают и отделяют на фильтрах, а затем направляют на обезвоживание (кальцинацию). Процесс кальцинации $Al(OH)_3$ осуществляется при температуре $1150-1200^\circ C$ с получением глинозёма. Щелочной раствор упаривают и направляют в начало процесса для приготовления бокситовой пульпы.

В мире около 90 % глинозема производят по способу Байера, как самым экономичным и простым методом, однако для его реализации требуются высококачественные бокситы с относительно невысоким содержанием кремнезема и практически без примесей серы и CO_2 , которые осложняют переработку боксита [33].

Производство глинозема из нефелиновой руды способом спекания

Основные этапы производства глинозема из нефелиновой руды способом спекания представлены на рисунке 1.8.

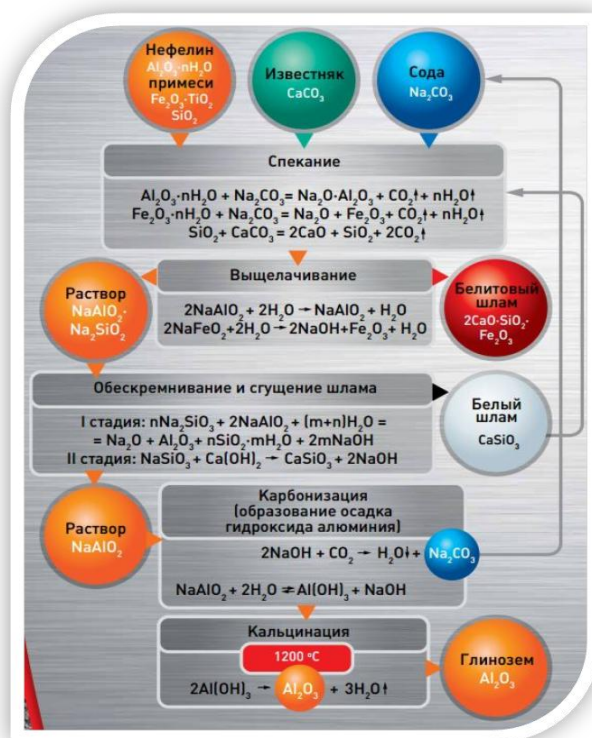
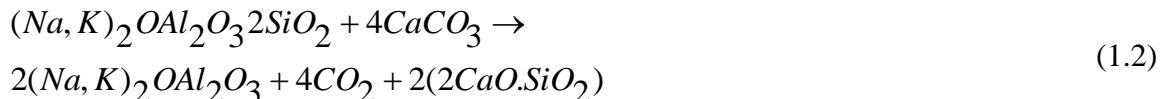


Рисунок 1.8 - Производство глинозема из нефелиновой руды способом спекания

В основе технологии спекания лежит процесс образования алюминатов натрия и калия при переработке алюминийсодержащего сырья. При этом происходит взаимодействие минералов руды, содержащих оксид алюминия, с карбонатами металлов (сода Na_2CO_3 и известняк CaCO_3). Согласно принятой схеме переработки нефелиновой руды на глинозём по способу спекания, известняк дробится до крупности 35–40 мм, нефелиновая руда - до 20 мм, затем они поступают либо на склад хранения, либо в корпус приготовления шихты. В отделении приготовления шихты известняк и нефелин дополнительно размалывают с добавлением щелочного раствора, который необходим для последующего связывания диоксида кремния с оксидом кальция в процессе спекания. В получившейся шихте обязательно проверяют пропорции всех компонентов. Если все показатели лежат в допустимых пределах, пульпа поступает в цех спекания, где ее обжигают при температуре 1150-1250°C, получая спек – продукт спекания пульпы [10, 26, 27, 32, 39].

В процессе спекания частицы одного реагента проникают в кристаллическую решетку другого, скорость которого зависит от скорости диффузии внутри кристаллов и возрастает при повышении температуры. Цель процесса - связать кремний в малорастворимые, при последующей переработке соединения, чтобы вывести его из процесса на стадии выщелачивания спека. Суммарная химическая реакция, происходящая при спекании нефелиновой руды с известняком, может быть описана уравнением (1.2).

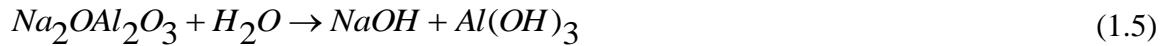


При этом образование двухкальциевого силиката (ортосиликата кальция) подчиняется стехиометрии химической реакции, соответствующей уравнению (1.3).



Если в исходном составе нефелиновой руды есть примеси железа, то может образовываться феррит натрия ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$). Спек сначала отправляют на охлаждение, а потом пересыпают на конвейер, откуда он поступает на дробление, где его измельчают до мелких фракций. В процессе выщелачивания алюминаты натрия и калия растворяются обратным раствором. Образующиеся отходы называют белитовым шламом ввиду того, что их основной компонент – это ортосиликат кальция, кристаллизующийся в форме β -фазы, т.е. белита. Нефелиновый или белитовый шлам, основным компонентом которого является двухкальциевый силикат, представляет собой ценное сырьё для производства строительных и вяжущих материалов. Хорошо известны и другие направления

использования нефелинового шлама, включая возможность регенерации известкового компонента в его составе [22]. С учётом двухстадийной очистки алюминатных растворов от кремния, современная технология выделения гидроксида алюминия допускает совмещение двух способов, включающих как карбонизацию, так и осаждение на затравке – декомпозицию согласно уравнениям (1.4) и (1.5).



Последний этап в технологической цепочке получения алюминиевого сырья проходит в глиноземном цехе. Выделенный гидроксид алюминия, как и при процессе Байера, прокаливают в специальных печах кальцинации при температуре 1200°C до получения глинозема.

1.2 Анализ нетрадиционных видов алюминийсодержащего сырья для которых имеется опыт переработки с получением продукции металлургического и иного назначения

Сопоставление состава минеральных концентратов, получаемых из небокситовых руд различного типа (рисунок 1.9) показывает, что наиболее высокое содержание Al_2O_3 достигается в концентратах из кианитовых сланцев, заслуживающих внимания в качестве руды на алюминий в первую очередь [35]. Из перечисленных типов минеральных концентратов для получения глинозема и алюминия в Дальневосточном регионе России широко распространены каолинсодержащие пески, анортозиты, андалузит-кианит-силиманитовые породы, зола от сжигания углей тепловых электростанций (ТЭЦ) и другие [35]. Глинистые породы имеют разнообразное применение, но наибольшей ценностью и привлекательностью для производства глинозема, безусловно, обладают каолиновые руды из-за высокого содержания Al_2O_3 (до 39,5 %) и формирования значительных по объёму месторождений с ограниченным количеством примесей, унаследованных при выщелачивании алюмосиликатов в составе первичных изверженных пород.

Типы каолинового сырья в природе

Каолиновое сырьё в природе представлено тремя типами: каолином первичным, каолином вторичным и кварц-каолинитсодержащими песками.

Первичный каолин (элювиальный, остаточный) является конечным продуктом выветривания полевошпатовых (магматических и метаморфических) пород. Окраска каолинов обычно белая, светло-серая или желтоватая. Они часто загрязнены примесями неразложившейся материнской породы. Залежи каолинов имеют пласто- и линзообразную форму и в плане иногда достигают нескольких десятков квадратных километров. Мощность залежей колеблется от сантиметров до нескольких десятков метров. Распространены они на водораздельных плато древних выровненных поверхностей, приуроченных к верхней (каолиновой) зоне коры выветривания и связаны с материнскими породами постепенными переходами. Месторождения этого типа (Просняновское, Глуховецкое, Великогадомское на Украине, Журавлиный Лог и Кыштымское в России, Алексеевское и Союзное в Казахстане) составляют основу сырьевой базы каолинов в СНГ.

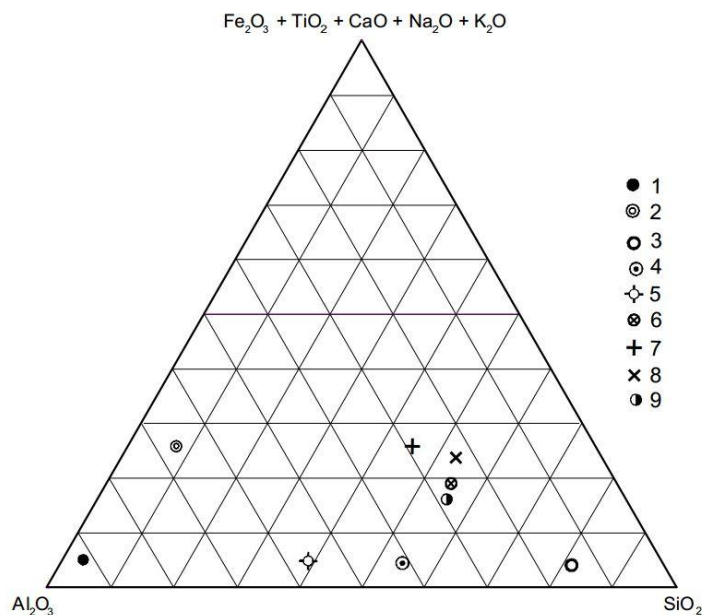


Рисунок 1.9 - Диаграмма усредненных составов минеральных концентратов глинозема различного типа, мас.%, где: 1 – высококачественные гвинейские бокситы; 2 – уральские бокситы; 3 - кварц-полевошпатовые каолинсодержащие пески Чалганского месторождения (Амурская область); 4 – каолиновые концентраты экспериментально-технологического филиала АмурНЦ ДВО РАН; 5 – кианитовые концентраты месторождения Новая Шуурта (Кольский полуостров); 6 – анортозиты Каларского массива; 7 – нефелиновые концентраты Хибинского месторождения (Кольский полуостров); 8 – сынныритовая руда Сакунского месторождения (Читинская область); 9 – золы Экибастузского угольного бассейна (Казахстан) [35]

По химическому и минеральному составу первичные каолины остаточных месторождений делятся на бесщелочные или нормальные (Глуховецкое, Алексеевское) и щелочные. Щелочные каолины слагают как целые залежи (Дубровское), так и отдельные их части (Просьяновское). От нормальных каолинов они отличаются повышенным содержанием щелочей и величиной калиевого модуля, который у щелочных выше в 15–20 раз. Содержание K_2O в щелочных каолинах составляет от 1,5 до 6,0 %, в то время как в остальных оно не превышает 0,5 %. Щелочные каолины содержат значительное количество реликтовых зерен микроклина, что обуславливает возможность получения при обогащении также и полевошпатового концентрата.

Примером месторождений первичных каолинов могут служить Просьяновское и Глуховецкое месторождения. Просьяновское месторождение представляет собой остатки древней коры выветривания (каолинизации) по изверженным породам гранитного ряда. Мощность разрабатываемой залежи изменяется в широких пределах – от 1 до 50 м. Каолины перекрыты современными отложениями – толщей песчано-глинистых пород мощностью до 20 м. Основными компонентами каолиновой руды являются каолинит и кварц. Примесями являются соединения железа, титана, сульфата, слюды и органических веществ. Глуховецкое месторождение представлено одной мощной залежью. Минеральный состав руды: до 60,0 % каолинита, до 39,5 % кварца, 0,5 % лимонита.

Вторичный каолин (осадочный или переотложенный) образуется в результате размыва и переотложения в водной среде каолинистого вещества месторождений первичного (остаточного) каолина или продуктов каолинового выветривания. Распространены они в районах развития первичных каолинов, но нередко удалены от последних на значительное расстояние. Месторождения представлены пластовыми, пластообразными или линзовидными залежами среди песчаных отложений. Размеры залежей в плане достигают нескольких квадратных километров при мощности до нескольких десятков метров (месторождения Владимировское, Положское, Новоселицкое). Вторичные каолины характеризуются высокой пластичностью, огнеупорностью, механической прочностью, нередко имеют повышенное содержание Fe_2O_3 и TiO_2 .

Для получения каолинового концентрата могут использоваться **кварцкаолинитсодержащие пески** - песчаные осадочные отложения различного генезиса, обогащенные каолинистым веществом. Их месторождения обычно имеют пластообразную форму и площадь в несколько десятков квадратных километров.

Мощность песков может достигать десятков метров (месторождения Чалганское, Гызылгаинское) [29].

Запасы и месторождения каолина в мире

Мировой объем запасов каолиновых глин и всех видов каолинов оценивается в 20–25 млрд. т. Из них каолиновое сырье составляет примерно 16 млрд. т, его потребление достаточно стабильно и в настоящее время находится на уровне 60 млн. т/год (рисунок 1.10) [36].

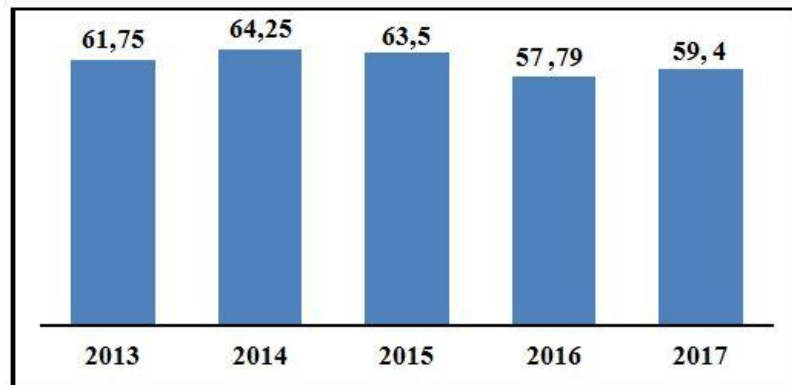


Рисунок 1.10 - Мировые показатели добычи каолинового сырья, млн. т/год [36]

Около 2/3 общемировых запасов каолинового сырья приходится на несколько стран (рисунок 1.11) [36].

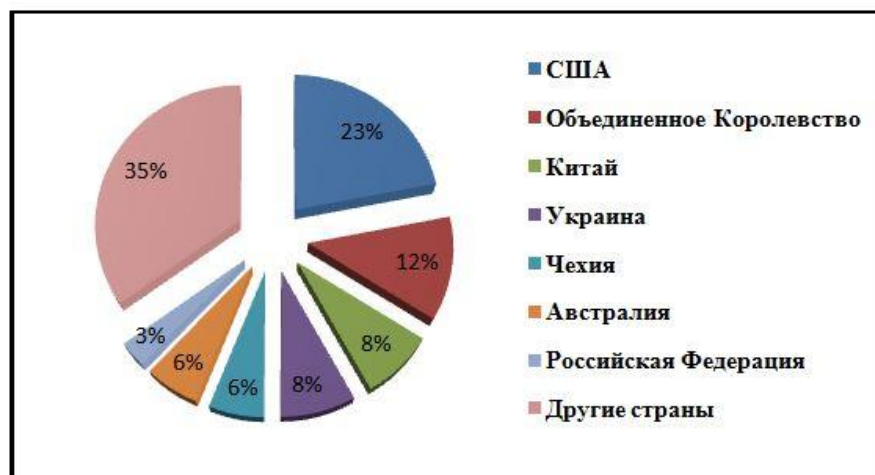


Рисунок 1.11 - Распределение запасов каолина по странам мира [36]

К числу приведенных на рисунке 1.11 стран можно добавить Индию, Корею, Испанию. Как и другие минеральные ресурсы, данное сырье распределено в земной коре и по странам достаточно неравномерно, что ставит одних в привилегированное, а других – в

невыгодное положение. Парадоксален тот факт, что на долю России, крупнейшей по территории страны мира, приходится лишь 3% мировых запасов каолина [36].

Запасы и месторождения каолина в СНГ

На территории стран СНГ учитывается 51 месторождение каолина. Эти запасы сосредоточены на территории России, Украины, Грузии, Казахстана, Узбекистана и Туркменистана. Распределение запасов каолина по странам СНГ представлено на рисунке 1.12 [29].

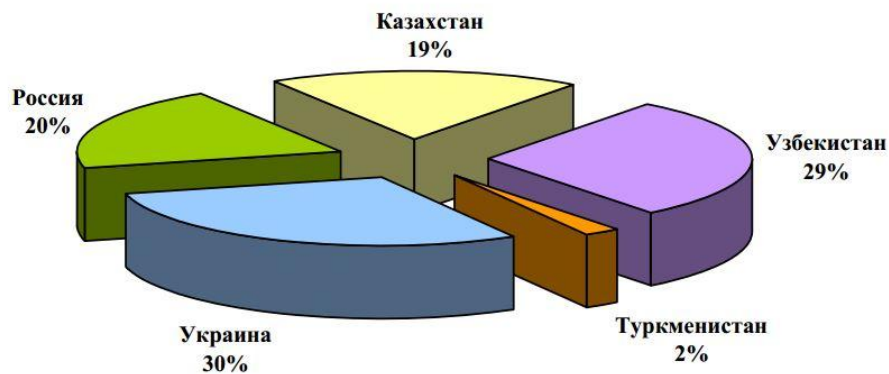


Рисунок 1.12 - Распределение запасов каолина по странам СНГ, % [29]

В России первичные каолины добываются на 7 месторождениях, вторичные каолины – на 12 месторождениях и 6 месторождений каолина в кварц-каолинитсодержащих песках с общими запасами около 270 млн. т (20 % запасов СНГ). На Украине насчитывается 20 месторождений (14 месторождений первичного каолина и 6 месторождений вторичного каолина) с запасами около 400 млн. т (или 30 % от общих запасов СНГ). Также есть месторождения в Казахстане, Узбекистане, Туркменистане и Грузии. В Казахстане учитываются 3 месторождения первичного каолина (около 260 млн. т). По одному месторождению каолина учитывается в Узбекистане (394 млн. т) около 29 % запасов СНГ, Туркменистане (3 млн. т) и Грузии (1,3 млн. т). Кроме того, каолины учитываются как попутный компонент Ангренского угольного месторождения в Узбекистане (СП «Каолин»). Расположение основных месторождений каолина в СНГ показано на рисунке 1.13 [29].

Россия располагает значительными ресурсами каолинового сырья, но они требуют дальнейшего изучения. Наиболее перспективным каолиноносным районом является Южно-Уральский, где в последнее время активно велись поисковые работы.



Рисунок 1.13 - Расположение месторождений каолина в СНГ. 1 – Еленинское месторождение, 2 – Кыштымское месторождение, 3 – месторождение Журавлиный Лог, 4 – Невьянское месторождение, 5 – Просяновское месторождение, 6 – Глуховецкое месторождение, 7 – Положское месторождение, 8 – Ангренское месторождение, 9 – месторождение Союзное [29]

Запасы и месторождения каолина в Российской Федерации

В таблице 1.1 приведено распределение разведанных запасов каолинов и каолиновых глин по федеральным округам РФ, что позволяет говорить о потенциальном значении этого вида сырья для промышленного использования. Только в нескольких округах это сырье имеет достаточные запасы для организации крупнотоннажного производства и может рассматриваться как сырьевой ресурс регионального значения для производства алюминия. Крупнейшими месторождениями каолина в РФ являются: Латненское месторождение (Воронежская область); Трошковское месторождение огнеупорных глин (Иркутская область); Новорооское месторождение (Оренбургская область); Кыштымское месторождение; месторождение «Журавлиный Лог»; Еленинское месторождение [15, 16].

Таблица 1.1 - Структура запасов каолиновых глин в Российской Федерации [36]

Федеральный округ	Количество месторождений	Запасы, млн т	Доля, %
Центральный	7	114,4	17,7
Северо-Западный	1	2,4	0,3
Южный	1	10,2	1,6
Приволжский	3	48,6	7,7
Уральский	6	312,3	48,4
Сибирский	15	149,2	23,3
Дальневосточный	2	6,6	1,0
Итого	35	643,7	100

Запасы и месторождения каолина в Африке

Месторождения каолина в разных африканских странах приведены на рисунке 1.14 [92].

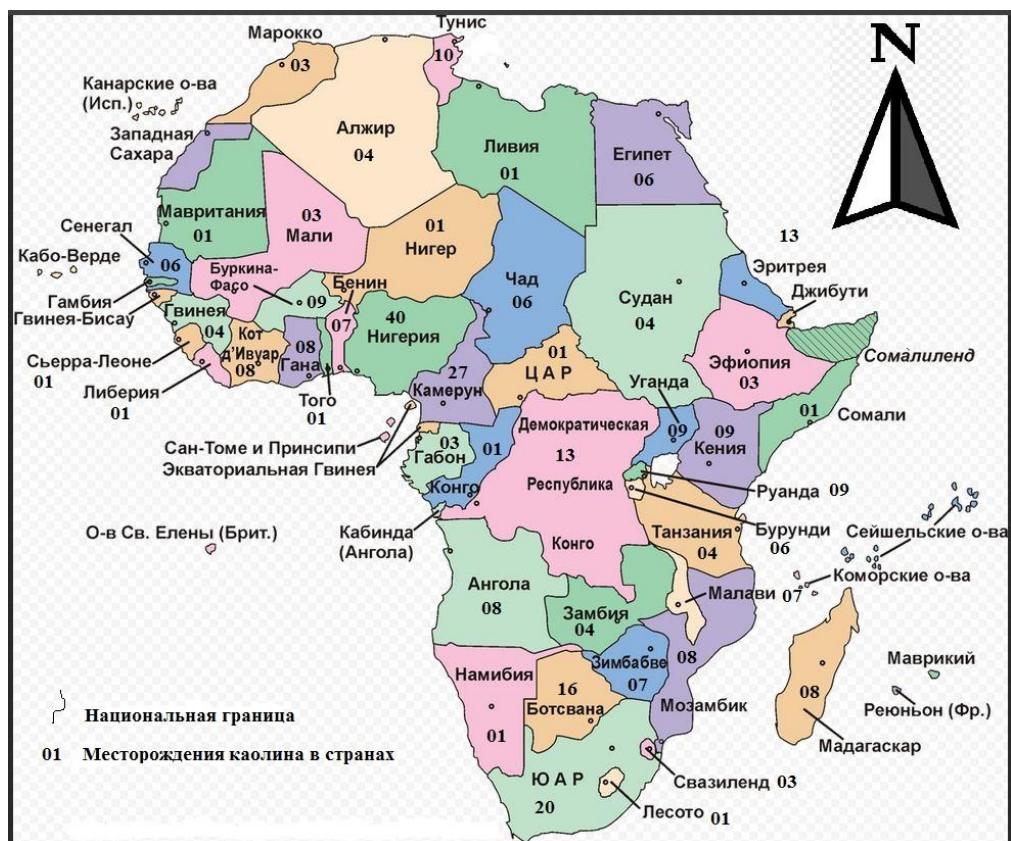


Рисунок 1.14 - Распределение месторождений каолина в странах Африки [92]

Региональное распределение месторождений каолина в странах Африки [92] представлено на рисунке 1.15.

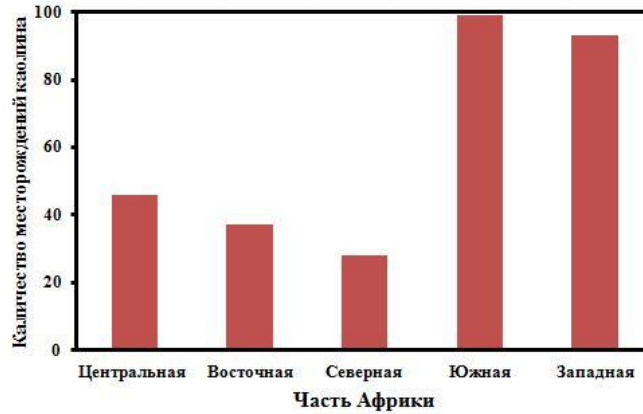


Рисунок 1.15 - Региональное распределение месторождений каолина в Африке [92]

Большинство месторождений каолина в Африке расположены в Южной и Западной Африке, наименьшее их количество - в северной части. Распределение месторождений по странам центральной Африки [92] представлено на рисунке 1.16.



Рисунок 1.16 - Распределение месторождений каолина в Центральной Африке [92]

В ряде стран Восточной Африки (Эритрея, Кения и Уганда) находятся, по меньшей мере, по восемь месторождений каолина [92], как показано на рисунке 1.17.

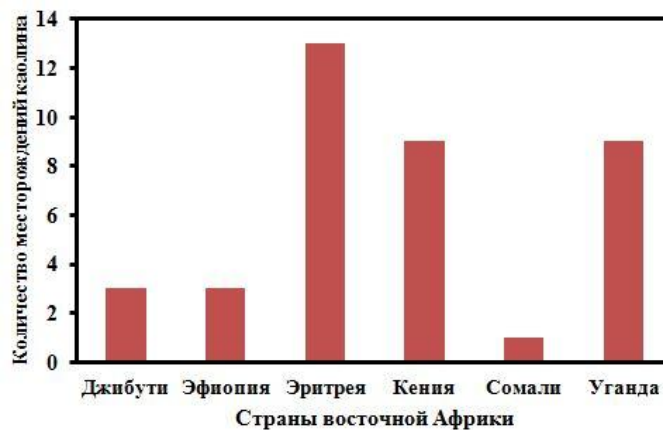


Рисунок 1.17 - Распределение месторождений каолина в Восточной Африке [92]

В Тунисе и Египете [92] расположено наибольшее количество месторождений каолина, по сравнению с другими странами Северной Африки (рисунок 1.18).

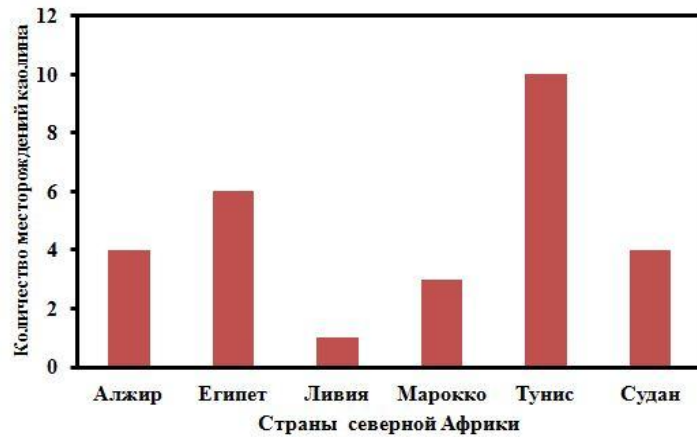


Рисунок 1.18 - Распределение месторождений каолина в Северной Африке [92]

На юге Африки в ряде стран (Ботсване и Демократической Республике Конго (ДРК)) находятся более 10 месторождений [92], что показано на рисунке 1.19.

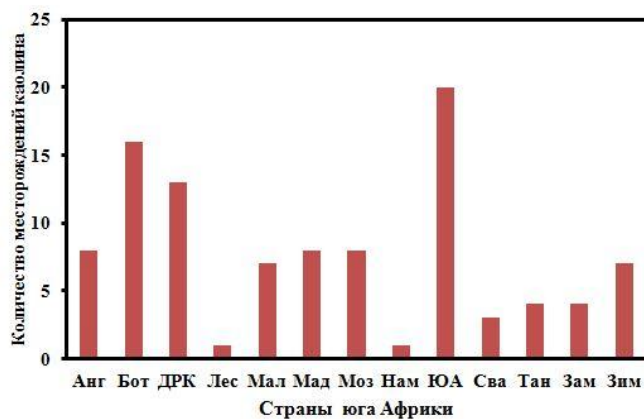


Рисунок 1.19 - Распределение месторождений каолина в Южной Африке, где Анг - Ангола, Бот - Ботсвана, ДРК - Демократическая Республика Конго, Лес - Лесото, Мал - Малави, Мад - Мадагаскар, Моз - Мозамбик, Нам - Намибия, ЮА - Южная Африка, Сва - Свазиленд, Тан - Танзания, Зам - Замбия и Зим – Зимбабве [92]

В Южной Африке зарегистрировано 20 месторождений. Хотя в Грахамстауне (Южная Африка) упоминается лишь одно месторождение, которое географически включает шесть небольших месторождений. В Западной Африке в Нигерии зарегистрировано более 40 месторождений каолина. В остальных странах региона, таких как Бенин, Буркина-Фасо, Гана, Кот-д'Ивуар и Сенегал имеется по меньшей мере шесть месторождений [92], рисунок 1.20.

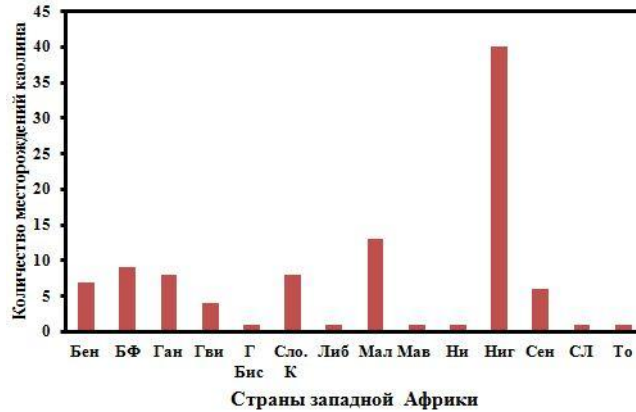


Рисунок 1.20 - Распределение месторождений каолина в Западной Африке, где Бен - Бенин, БФ - Буркина-Фасо, Ган - Гана, Гви - Гвинея, Г Бис - Гвинея-Биссау, Сло. К - Берег Слоновой Кости, Либ - Либерия, Мал - Мали, Мав - Мавритания, Ни - Нигер, Ниг - Нигерия, Сен - Сенегал, СЛ - Сьерра-Леоне и То – Того [92]

Запасы и месторождения каолина в Арабской Республике Египет

Характерным примером небокситового региона мира, нуждающегося в создании собственной сырьевой базы производства алюминия, является Арабская Республика Египет, располагающая мощностями для производства алюминия, но не имеющая собственного производства глинозема и вынужденная его импортировать в значительных объемах. В то же время Арабская Республика Египет обладает значительными запасами каолина и является одним из крупнейших поставщиков обогащенного и необогащенного каолина на Ближнем Востоке и в Африке. Его месторождения приурочены к 3 регионам, включая Асуан (Aswan), Синайский полуостров и побережье Красного моря (рисунок 1.21) [56, 97].

Наиболее крупное месторождение Синайского полуострова - Нубия (Nubia) имеет разведанные запасы каолина около 100 млн. т при массовой доле Al_2O_3 от 26 % до 35 %. Месторождение Абу Эль-Дараг (Abu Darag) находится на расстоянии около 85 км к югу от Суэца в пределах западного побережья Суэцкого залива и имеет общие запасы на уровне 32 млн. т при массовой доле алюминия до 29,8 %. Месторождение каолина Вади Калабша (Wadi Kalabsha) расположено в 105 км к юго-западу от промышленно освоенного региона Асуан. Его экономический потенциал обеспечивается подтвержденными геологическими запасами, составляющими 17 млн. т при массовой доле Al_2O_3 в среднем 32–35 % и имеющимся опытом производства глинозема египетской компанией GYMSO, ведущей добычу и переработку каолина в этом регионе [56].

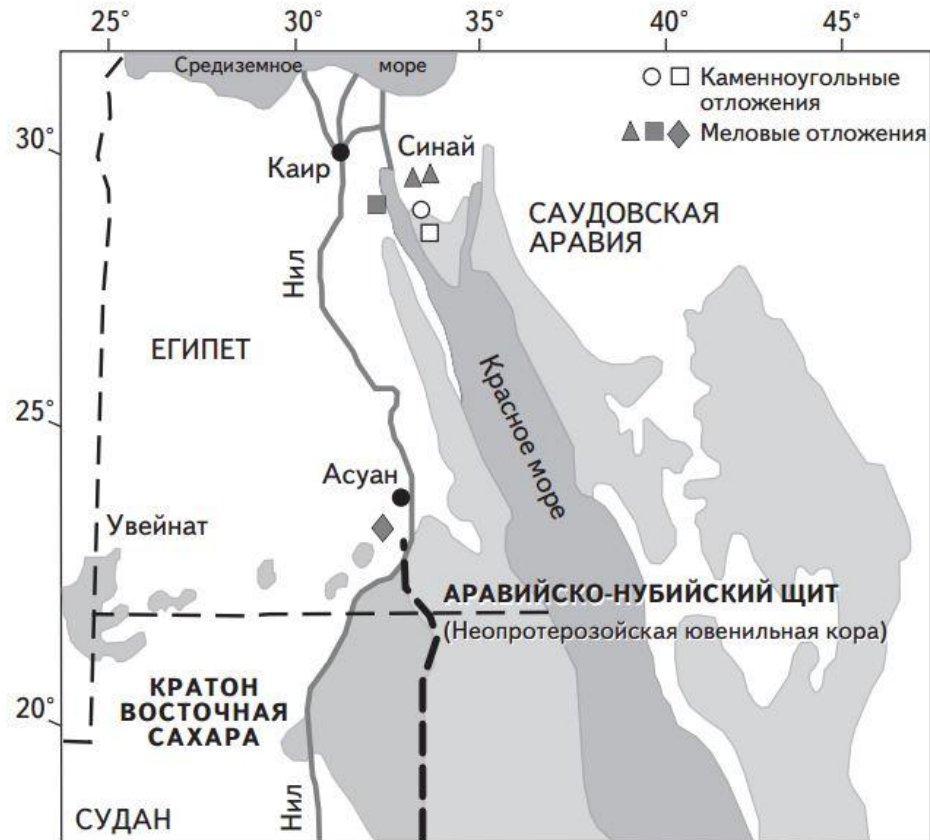


Рисунок 1.21 - Районирование месторождений каолиновых глин на территории Египта [97]

В настоящее время египетская промышленность использует каолин и каолиновые глины разных сортов главным образом в производстве керамических изделий, фарфора, специальных цементов, бумаги, квасцов и сульфата алюминия. Годовое потребление каолина на эти нужды составляет более 1 млн. т и на 75 % обеспечивается собственной горнодобывающей промышленностью, однако для производства высококачественной керамической и бумажной продукции каолин нуждается в обогащении с использованием флотации, в результате чего образуется значительное количество хвостов, невостребованных промышленностью [57, 121, 195].

1.3 Анализ известных технологий и способов переработки небокситового сырья

Кислотные способы получения глинозема

К настоящему времени известно значительное число способов переработки каолинов и каолиновых глин, среди которых были первыми кислотные технологии [29,47]. Их достоинства и недостатки хорошо известны, что позволяет надеяться на решение существующих проблемных вопросов в обозримой перспективе [64, 177, 189].

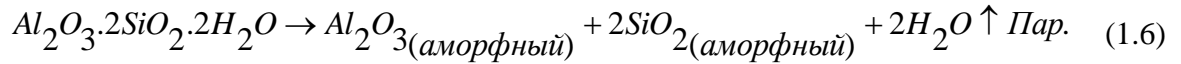
Значительный интерес для переработки бесщелочных алюмосиликатов представляет технология их автоклавного вскрытия в среде высокомолекулярных алюминатных растворов с осаждением кремнезема в форме железистых гидрогранатов или натриево-кальциевого гидросиликата ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) [33]. Безусловным плюсом этого способа является его универсальность и возможность использования гидрометаллургического процесса для переработки высококремнистого сырья различной природы. Однако данный способ отличает значительная сложность технологической схемы и ее аппаратного оформления, что исключило его промышленную реализацию до настоящего времени.

При отсутствии железа и присутствии большого количества кремнезема в руде наиболее эффективными способами переработки являются кислотные, суть которых сводится в отделении малорастворимого кремнезёмистого осадка (сиштофа) после обработки сырья кислотой. При применении кислотной технологии практически исключается необходимость дополнительного обогащения сырья, использование известняка и соды, а также обескремнивания растворов. Для большинства кислотных способов характерно заметное уменьшение материальных потоков. Однако и для кислотных способов характерны недостатки: необходимость использовать дорогостоящие кислотостойкие аппараты, получаемый глинозем по составу и физико-химическим свойствам существенно отличается от глинозема, полученного щелочными способами и требует дополнительной обработки для использования в процессе электролиза.

Для разложения высококремнистых алюминиевых руд могут применяться все минеральные кислоты, но наибольшее практическое значение имеет серная, сернистая, соляная и азотная кислоты. Выбор кислоты зависит от конкретных условий производства и минералогического состава сырья. Кислотные способы переработки алюминиевых руд на глинозем позволяют уже вначале технологического процесса отделить глинозем от диоксида кремния. Такие процессы могут оказаться экономически целесообразными для переработки высококремнистого сырья - глин, каолинов, алунитов, бокситов с повышенным содержанием кремнезема, щелочных алюмосиликатов, для которых применение щелочных способов малоэффективно из-за необходимости расходования больших количеств топлива и известняка для связывания кремнезема при спекании. В основном кислотные способы рекомендуются при переработке глин, каолиновых руд и алунитов с относительно невысоким содержанием растворимых примесей.

Кислотные способы извлечения оксида алюминия из высококремнистого сырья состоят из следующих основных переделов: первичной обработки исходной руды, перевода оксида алюминия в раствор, выделения и очистки промежуточного соединения

алюминия, разложения промежуточного соединения с получением оксида алюминия, регенерации реагентов, применяемых на предыдущих стадиях. В предлагаемых схемах одной из ключевых операций является обжиг каолинита, что обеспечивает заметную интенсификацию его растворения в кислотах. В процессе обжига при $t = 500-700^\circ\text{C}$ происходит разрушение кристаллической решетки каолинита согласно реакции (1.6).



Аморфный Al_2O_3 хорошо растворяется в различных кислотах. Наибольшее применение для переработки алюминиевых руд получили кислотные способы, приведенные на рисунках 1.22 и 1.23).

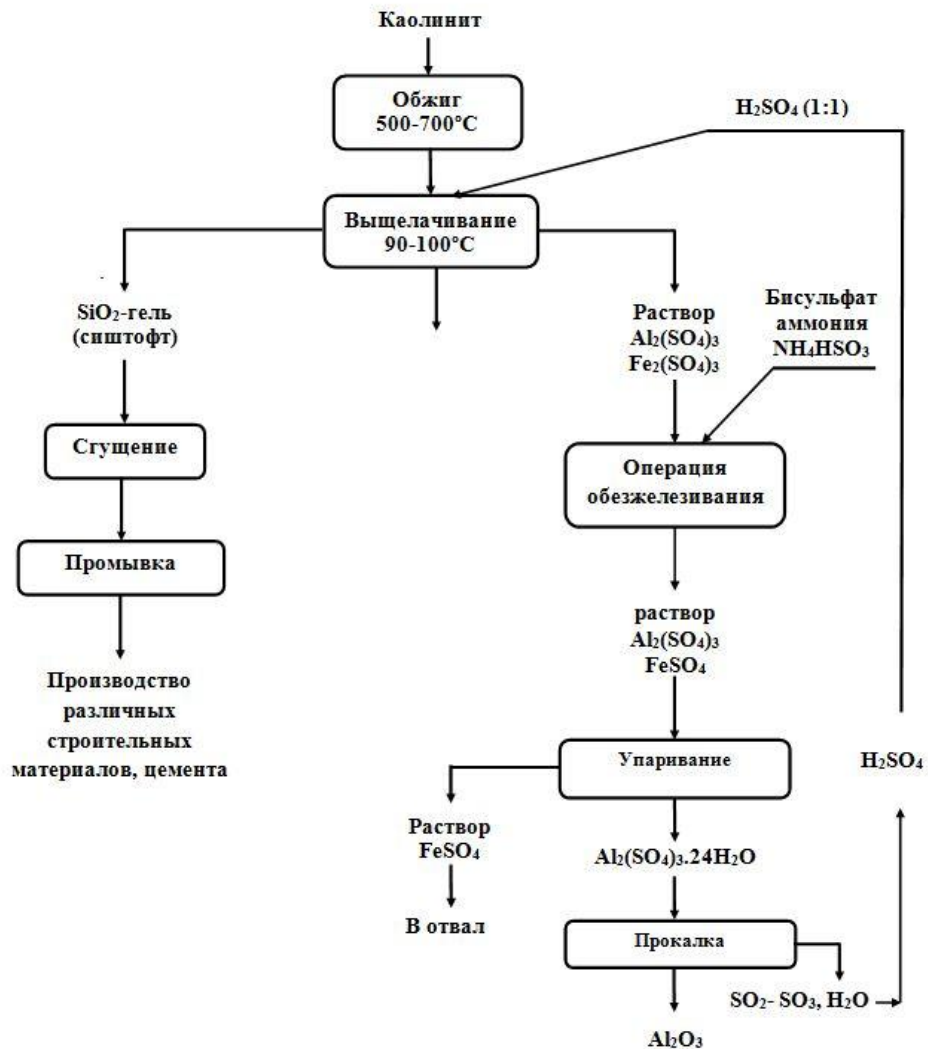


Рисунок 1.22 - Принципиальная схема сернокислотного способа получения глинозема [34]

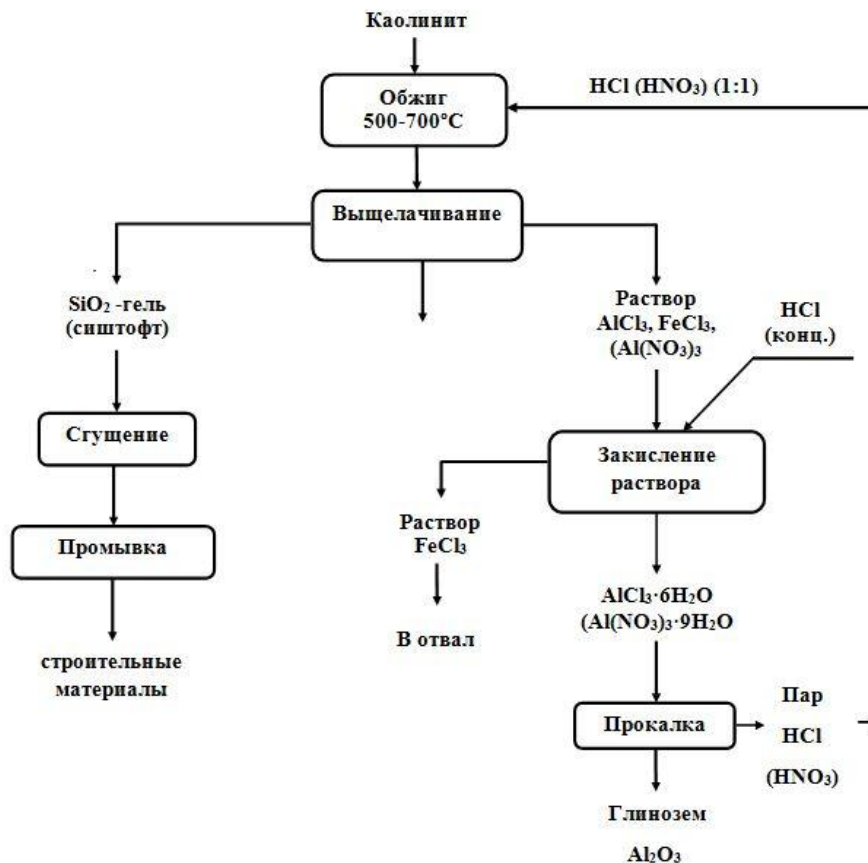


Рисунок 1.23 - Принципиальная схема соляно и азотно-кислотного способа получения глинозема [34]

Одним из основных преимуществ использования серной кислоты (рисунок 1.22) является сравнительно низкая ее стоимость, легкость регенерации, а также значительный опыт по защите от коррозии, накопленный в сернокислотном производстве [34]. Сущность сернокислотных способов заключается в том, что предварительно обожженную или сырую алюминиевую руду обрабатывают серной кислотой или ее солями. Из сернокислых растворов, после их очистки от железа, выделяют сульфатные соли алюминия. После их обжига получают готовый продукт - глинозем. В некоторых случаях, если степень чистоты получаемого глинозема недостаточна для использования его для электролиза алюминия, черновой оксид алюминия перерабатывают по упрощенной схеме Байера. Для получения глинозема, очищенного от оксида железа, во многих кислотных способах предусматривается обезжелезивание растворов. Этот процесс заключается в восстановлении Fe^{3+} в кислом растворе до Fe^{2+} , так как когда железо находится в растворе в двухвалентном состоянии, осаждение его вместе с основной солью алюминия или квасцами не происходит.

При соляно-кислотном способе вскрытия алюминиевого сырья очистка растворов от железа осуществляется путём удаления хлорного железа экстракцией изопропиловым эфиром, высаливанием кристаллов хлористого алюминия хлористым водородом, сочетанием двух указанных способов, то есть экстракцией и высаливанием или переработкой смеси оксидов алюминия и железа по упрощенной схеме Байера или способом спекания с содой. К преимуществам соляно-кислотных способов относятся легкие условия регенерации кислоты в процессе термического разложения хлористого алюминия. В тоже время соляно-кислотные способы имеют ряд недостатков. Это, прежде всего, наличие большого количества термических переделов, дорогостоящая операция охлаждения хлористоводородного газа, периодическое удаление части маточного раствора для вывода железа и других примесей, высокая агрессивность и большая летучесть соляной кислоты. Аппаратура для кислотного выщелачивания используется свинцовая или наиболее дорогая - эмалированная. Операция обжига сырья – энергоемкая. Большой расход кислоты и трудность отделения и промывки шлама.

Полученный по кислотным технологиям глинозем характеризуется повышенной дисперсностью, загрязнен остаточным количеством железа и серы. К настоящему времени отсутствует промышленный опыт использования глинозема, полученного по кислотным технологиям для электролитического производства алюминия. Исходя из этого, наибольший практический интерес представляют смешанные кислотно-щелочные способы и схемы, в которых полупродукты кислотной переработки сырья (основные и кислотные соли алюминия, квасцы, загрязненный примесями глинозем) переводят в щелочной раствор либо по способу спекания, либо по способу Байера. В дальнейшем из алюминатных растворов с применением известных приемов получают глинозем, соответствующий определенной марке, как по химическому составу, так и по своим физическим свойствам. При этих технологиях кислые растворы не нуждаются в дорогостоящей операции обезжелезивания [34].

Технология спекания каолинового сырья с содой и известняком

Большой освоенностью по сравнению с кислотными технологиями отличается переработка каолина способом спекания, которая может быть рассмотрена в трех конкурентных вариантах, обладающих не только существенными отличиями, но и использующих однотипное сочетание процессов спекания шихты и выщелачивания спека для вскрытия исходного сырья.

Наиболее ранней и промышленно освоенной является технология спекания каолинового сырья с содой и известняком [33]. В первом приближении можно описать и оценить ее показатели на основе следующей стехиометрии (уравнение 1.7), что подтверждается промышленной переработкой нефелинового сырья с близкой стехиометрией процессов (таблица 2) [33, 48, 72].

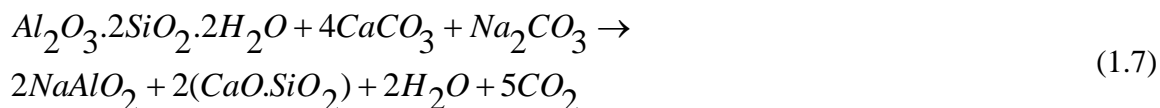


Таблица 2 - Расчетные показатели комплексной переработки каолинового сырья [9]

Способ переработки	Расход материалов, т/т Al ₂ O ₃				Выход продуктов, т/т Al ₂ O ₃		
	Шихты	Известняка	Соды	Известняка на утилизи. шлама	Спека	Шлама	Портландцемент
Спекание 3-х компонентной каолинит-сода-известняковой шихты	7,49	3,92	1,04	1,96	4,98	3,37	4,47
Способ Смирнова М. Н.	7,61	1,96	3,11	3,92	5,10	2,63	4,47
Спекание 2-х компонентной каолинит-известняковой шихты.	8,12	5,59	-	0,29	5,31	5,04	4,47

При этом образуется алюмината натрия, который при выщелачивании растворяется в разбавленном щелочном растворе, а 2CaO·SiO₂ в составе шлама отделяется от алюминатного раствора, поступающего на обескремнивание [108]. Принципиальная технологическая схема процесса переработки каолинового сырья спеканием с содой и известняком приведена на рисунке 1.24, предусматривающая выщелачивание спека содовым раствором от операции карбонизации [108]. В работе [153] предлагается выщелачивать спек раствором гидроксида натрия, что определяется химическим составом исходной руды и спека [71, 185]. Основные реакции, протекающие при спекании шихты соответствуют стехиометрии уравнений 1.8-1.11.



Химическую реакцию растворения алюмината натрия при выщелачивании спека можно описать уравнением простого растворения в воде согласно следующей стехиометрии (уравнение 1.12) [192, 193, 194]:

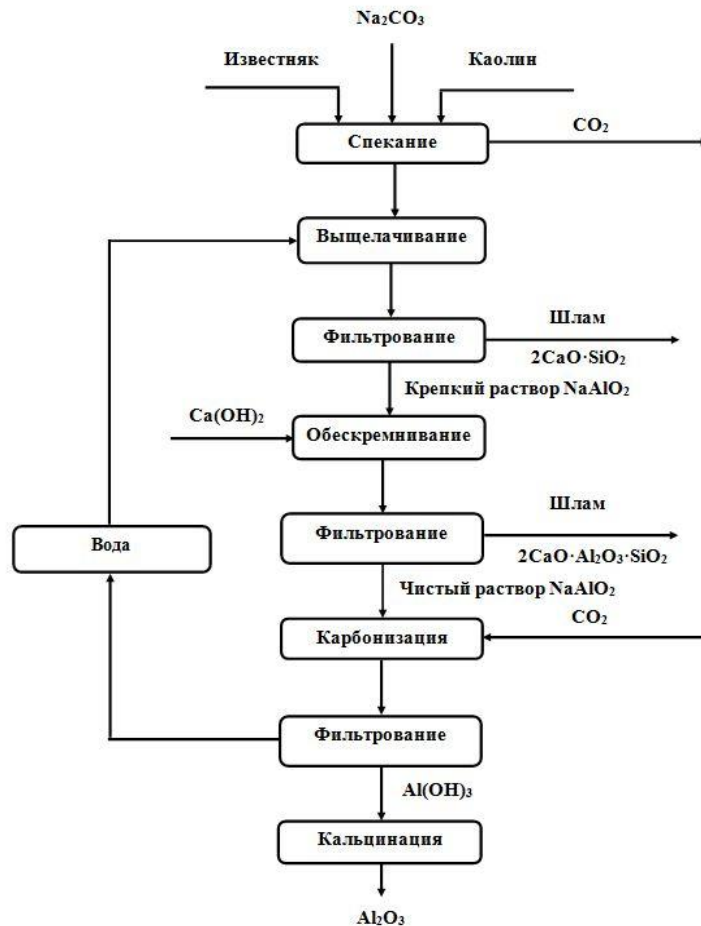
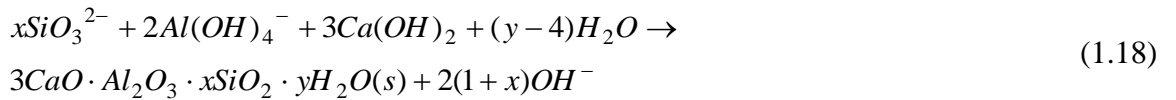
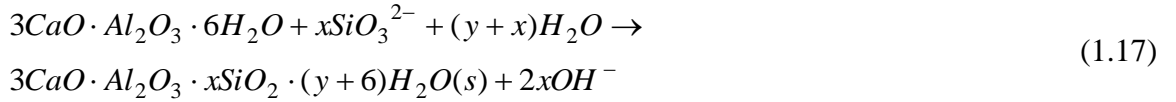
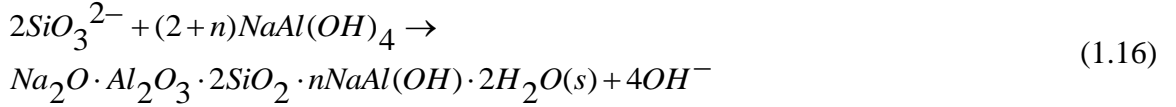
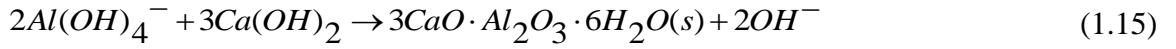
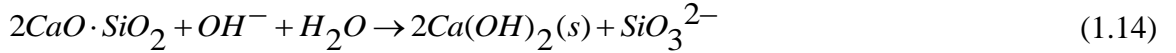
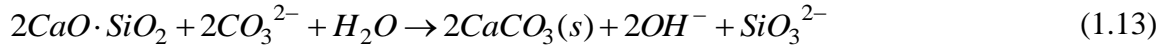
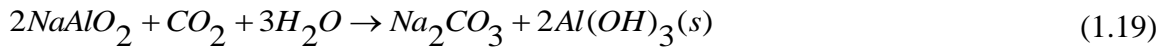


Рисунок 1.24 - Принципиальная схема процесса спекания каолинового сырья с содой и известняком [33, 108]

Хорошо известно, что двухкальциевый силикат является малорастворимым соединением, однако при участии алюмината натрия его растворимость возрастает вследствие образования алюмокремниевых гидроксокомплексов переменного состава, что необходимо учитывать при переработке спеков [153]. При этом вторичные взаимодействия при участии продуктов растворения приводят к образованию термодинамически прочных и малорастворимых алюмосиликатов сложного состава, таких как гидрогранат кальция ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$) и гидроалюмосиликат натрия ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{NaAl}(\text{OH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), что вызывает заметные потери оксида алюминия и щелочного компонента согласно уравнениям реакций (1.13-1.18) [71]:

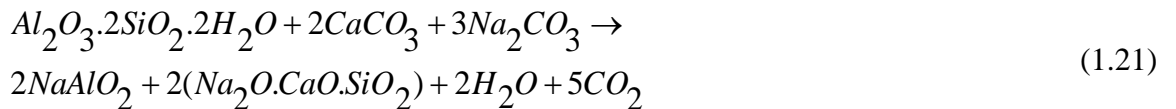


Завершающие стадии технологического процесса, связанные с осаждением гидроксида алюминия из обескремненного раствора путём их карбонизации и прокалкой (кальцинацией гидроксида) могут быть описаны известными химическими взаимодействиями, но которые не могут отразить сложность и многостадийность их протекания по уравнениям (1.19) и (1.20) [207].



Способ Смирнова М.Н.

Вторым вариантом технологического процесса производства глинозёма из каолиновых руд является способ, предложенный профессором Смирновым М. Н., идея которого заключается в спекании высокощелочной шихты с образованием натриево-кальциевого силиката и последующей регенерацией щелочного компонента, что заметно снижает выход шлама и расход известкового компонента, согласно взаимодействиям по уравнениям (1.21) и (1.22) [33]:

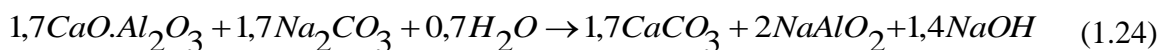
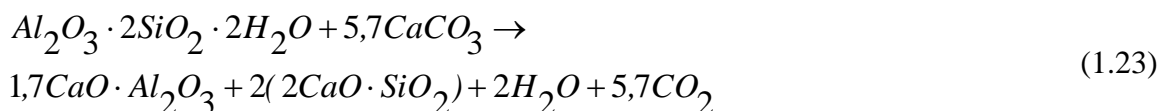


Уравнение (1.21) соответствует стехиометрии спекания, а уравнение (1.22) характеризует регенерацию щелочного компонента с образованием отвального шлама

указанного состава. Данный способ прошел опытно-промышленные испытания, выполненные институтом ВАМИ, а расчётные теоретические показатели способа приведены в таблице 2.

Технология спекания каолинового сырья с известняком

Третий вариант производства глинозёма из каолиновых руд, основанный на спекании двухкомпонентной известняково-каолиновой шихты предложен профессором Мазелем В. А. и получил развитие в работах профессора Еремина Н. И.. Стехиометрия ключевых технологических операций вскрытия сырья согласно этому способу описывается следующими суммарными уравнениями спекания шихты и содового выщелачивания спека, (1.23-1.24) [33]:



Данная технология прошла всестороннюю опытно-промышленную проверку и отличается образованием саморассыпающегося спёка, состав которого соответствует γ -модификации ортосиликата кальция, более устойчивой к разложению в алюминатных растворах, что потенциально обеспечивает меньшие вторичные потери Na_2O и Al_2O_3 при выщелачивании спека. Следствием этого является пониженное содержание щелочных компонентов в шламе, что способствует повышению качества портландцемента при его утилизации. Расчетные показатели способа приведены в таблице 2. Неотъемлемой характеристикой рассмотренных способов является выход портландцемента алитового состава и дополнительный расход известкового компонента для его получения (таблица 2), которые могут быть определены согласно стехиометрии алитообразования при участии соответствующих шламов, образованных по реакциям (1.7, 1.21-1.24) [141, 201, 102, 207].

Принципиальная схема процесса спекания с известняком приведена на рисунке 1.25 [192]. Каолиновое сырьё и известняк смешивают, а затем смесь спекают при температуре $1350^\circ C$. При температуре выше $900^\circ C$ известняк диссоциирует с образованием оксида кальция, который затем взаимодействует с компонентами руды, образуя сложные алюминаты кальция ($12CaO \cdot 7Al_2O_3$) и ортосиликат кальция ($2CaO \cdot SiO_2$). Формирование $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ является обязательным условием процесса спекания с известняком и его эффективного взаимодействия с содовыми растворами, что

обеспечивает извлечение алюмината натрия в раствор с сохранением основного количества $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ в неизменном виде [117].

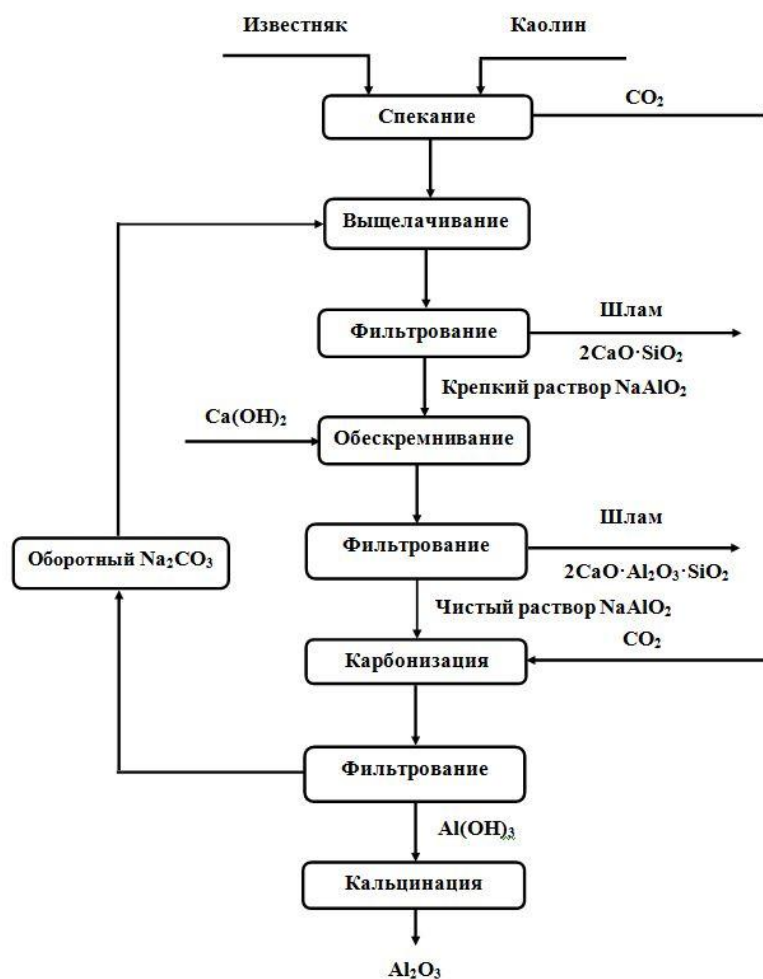
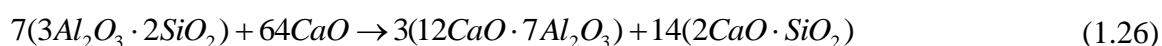


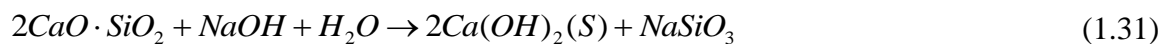
Рисунок 1.25 - Принципиальная схема процесса спекания каолинового сырья с известняком [33, 108]

Отличительной особенностью двухкомпонентных спёков является их способность к саморассыпанию при охлаждении, что объясняется фазовым переходом $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ моноклинной структуры в орторомбический $\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ [205]. Данное превращение сопровождается увеличением объема двухкальциевого силиката на 11 %, в результате чего происходит разрушение кристаллической матрицы спёка с образованием тонкодисперсного порошка, что исключает необходимость дополнительного измельчения спёка [114]. Уравнения химических реакций, участвующих в этом процессе отвечают следующей стехиометрии (1.25 - 1.28) [138].





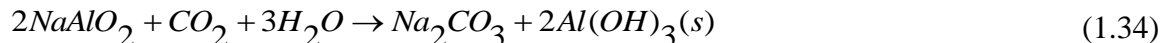
Охлажденный спёк выщелачивается раствором Na_2CO_3 . После выщелачивания алюминий остается в растворе в виде растворенного $NaAlO_2$. В идеале весь кремнезем фиксируется в виде твердых остатков ($2CaO \cdot SiO_2$) в процессе выщелачивания для достижения разделения алюминия и кремния. Однако полностью избежать растворения кремнезёма не удаётся, что приводит в последующем к необходимости обескремнивания растворов перед выделением осадка гидроксида алюминия [65]. Уравнения химических реакции (1.29-1.31), участвующих в этом процессе, отвечают следующей суммарной стехиометрии [203].



Поэтому необходима стадия обескремнивания для очистки крепких алюминатных растворов перед осаждением $Al(OH)_3$. Обескремнивание проводят в две стадии: Первая стадия заключается в осаждении гидроалюмосиликата натрия (ГАСН) при температуре $170^\circ C$ с получением алюмосиликата гидрата натрия и последующим добавлением гидроксида кальция ($Ca(OH)_2$) или других обескремнивающих добавок, например на основе карбоалюмината кальция ($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot mCO_2 \cdot 11H_2O$) для превращения кремния в гидрогранат кальция с исключительно низкой растворимостью. При использовании известкового молока обескремнивание связано с образованием в автоклавных условиях алюмосиликата кальция ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$) также с относительно невысокой растворимостью, уравнения (1.32-1.33) [175].



Затем газообразный диоксид углерода (CO_2) барботируется в очищенный раствор $NaAlO_2$ в условиях интенсивного перемешивания, что вызывает гидролиз $NaAlO_2$ и осаждение $Al(OH)_3$. Первоначально образовавшиеся частицы $Al(OH)_3$ легко укрупняются благодаря высокой поверхностной активности [8, 207]. Наконец, порошок $Al(OH)_3$ прокаливают для превращения в Al_2O_3 с получением глинозёма металлургических сортов, а химизм процессов, протекающих на этой стадии технологического процесса, может быть описан следующими суммарными уравнениями (1.34-1.36).



Приведенные в таблице 2 расчетные показатели позволяют установить, что, несмотря на заметные отличия в технологии спекания, рассмотренные способы имеют достаточно близкие показатели потоков на этом переделе, связанные с количеством шихты и образующегося спека. Существенные отличия в материальных потоках наступают на стадии выщелачивания в результате заметных различий в химизме вскрытия каолинового сырья, что в последующем отражается и на утилизации шламов в производстве портландцемента. Это позволяет говорить о значительной специфике каждого из рассмотренных способов. Для обоснованного выбора технологии необходимо учитывать особенности химико-минерального состава сырья, которые влияют как на удельные показатели переработки, так и на принципиальную возможность реализации способа, достижения приемлемых показателей выхода глинозема и получения востребованной продукции при утилизации шлама.

1.4 Выводы по Главе 1:

- Прирост запасов алюминийсодержащего сырья может быть обеспечен за счёт вовлечения в производство глинозёма попутной продукции низкосортного алюминийсодержащего сырья щелочного и бесщелочного типа, с учётом отсутствия национальных запасов высококачественных бокситов;
- Огромные запасы небокситового сырья на Ближнем Востоке и в Арабской Республике Египет могут быть вовлечены в переработку с получением глинозёма вместо его импорта из-за рубежа;
- Современная добыча и переработка каолинового сырья имеет сложившуюся инфраструктуру, обеспечена сырьевыми ресурсами и в перспективе может быть адаптирована к производству глинозема и попутной продукции в Арабской Республике Египет, с учетом регионального характера сырьевого ресурса и потребителей конечной продукции;
- В условиях российской алюминиевой промышленности в качестве небокситового сырья может быть использована каолиновая глина;
- В последнее десятилетие каолин привлек значительное внимание к производству глинозема не только из-за относительно высокого содержания оксида алюминия

(35-38 %), но и из-за его высокой химической и термической стабильности, а также широкого распространения;

- Арабская Республика Египет обладает значительными запасами энергетического сырья, а также ряда вспомогательных материалов, таких как уголь и известняк, которые располагаются на небольшом удалении от месторождений каолинового сырья;

- До настоящего времени наиболее освоенными технологиями переработки каолинового сырья являются способы, основанные на спекании 3-х или 2-х компонентных шихт с последующим выщелачиванием спеков. При этом обоснованный выбор способа переработки конкретного сырья определяется суммой его химико-минералогических характеристик и технико-экономическим состоянием региона;

- В настоящее время процесс спекания с известняком считается одним из перспективных процессов получения глинозема из каолинового сырья, а возможность его комплексной переработки с попутным получением портландцемента обеспечивает развитие существующего производственного комплекса строительных материалов в Арабской Республике Египет, занимающего лидирующие мировые позиции в этой сфере.

ГЛАВА 2 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВЫБРАННОГО СПОСОБА ПЕРЕРАБОТКИ СЫРЬЯ С ПОЛУЧЕНИЕМ ГЛИНОЗЁМА И ПОПУТНОЙ ПРОДУКЦИИ

Физико-химические системы, имеющие значение на различных этапах производства глинозёма, при переработке каолиновых руд и концентратов способом спекания, особенности ионного строения растворов.

2.1 Системы, имеющие значение при спекании каолинового сырья:

Система CaO-SiO_2

В этой системе были выделены четыре компонента: $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Изучались реакции их образования в кристаллических смесях, составляющих физико-химическую основу технологии производства портландцементного клинкера. Общеизвестно, что первичным продуктом взаимодействия CaO и SiO_2 является $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, независимо от исходного соотношения между CaO и SiO_2 [79, 103, 148]. Начало образования продуктов реакции системы $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ отмечается примерно при 700-850°C, в зависимости от активности реагентов и наличия следов примесей [79, 148]. Когда начинается объемная диффузия, $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ образуется на стороне SiO_2 , а $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (когда температура достигает 1300°C) - на стороне CaO . Наконец, после дальнейшей диффузии на стороне SiO_2 образуется $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Реакции между CaO и SiO_2 всегда осуществляются моносиффузией ионов Ca , а не встречной диффузией ионов Ca и Si . На рисунке 2.1 представлена принципиальная схема последовательности реакций CaO-SiO_2 .

Из четырех возможных комбинаций в этой системе только $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ будут встречаться в процессах спекания для производства глинозема. Трёхкальциевый силикат образуется в результате реакции между оксидом кальция и двухкальциевым силикатом при температурах от 1250°C до 1900°C [79, 132, 140]. Его образование несколько увеличивается в присутствии оксида магния, оксида марганца и оксида хрома. При изучении начальной стадии реакции образования $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ было установлено, что механизмом, управляющим общей скоростью продукта реакции, является зародышеобразование $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ [79].

Кинетика образования двухкальциевого силиката изучена достаточно широко [103, 104, 142, 148, 157]. Изучены начальные стадии реакции между оксидом кальция и кварцем в интервале температур 700-850°C [148]. Был сделан вывод, что реакция протекает в два этапа на начальных стадиях. Первой стадией считается реакция твердого раствора кальция

в кварце. Второй этап, как полагают, представляет собой диффузионно-контролируемый процесс в слое продукта.

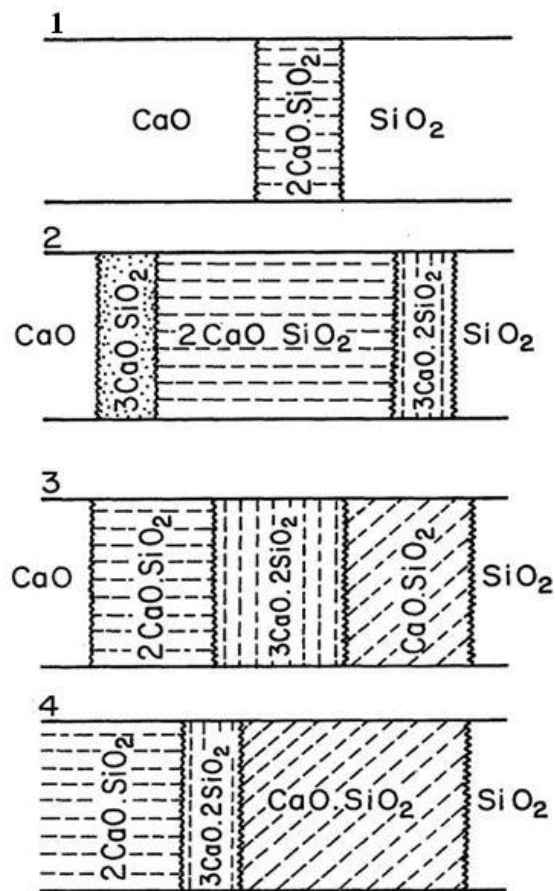


Рисунок 2.1 - Основные стадии образования продуктов в результате взаимодействия между CaO и SiO₂ [79]

Предполагалось, что, с присутствием минерализаторов или без них, образование двухкальциевого силиката следует уравнению Гинстлинга-Брунштейна вплоть до практически полного превращения [142]. В дальнейшем [157] было установлено, что обобщенное уравнение Аврами-Ерофеева лучше всего подходит для кинетики образования 2CaO·SiO₂ из полидисперсных смесей. Отмечается, что с течением времени происходит изменение кинетики образования. В первый период реакция протекает на поверхности и длится всего несколько минут (0,3-3 мин). Второй период, ограниченный диффузией через слой продукта, начинается при различных степенях завершения реакции в зависимости от размера частиц исходных компонентов. С другой стороны, [104], при изучении кинетики образования 2CaO·SiO₂ при температурах выше 1400°C, было обнаружено, что реакция управляется движением границ раздела фаз, то есть химической реакцией на границе раздела фаз.

Существует пять стабильных форм двухкальциевого силиката (α , α_L , α_H , β и γ) как показано на рисунке 2.2. Практическое значение имеет полиморфное превращение из β - в γ - Ca_2SiO_4 , сопровождающееся увеличением объема на 10 % и отвечающее за саморассыпание спёков на мелкодисперсный порошок и другие богатые известью силикатные шлаки. Это явление (саморассыпание) является благоприятным для технологического процесса, поскольку оно не только экономит энергию, необходимую для измельчения, но и обеспечивает большую площадь поверхности для последующей стадии выщелачивания [86].

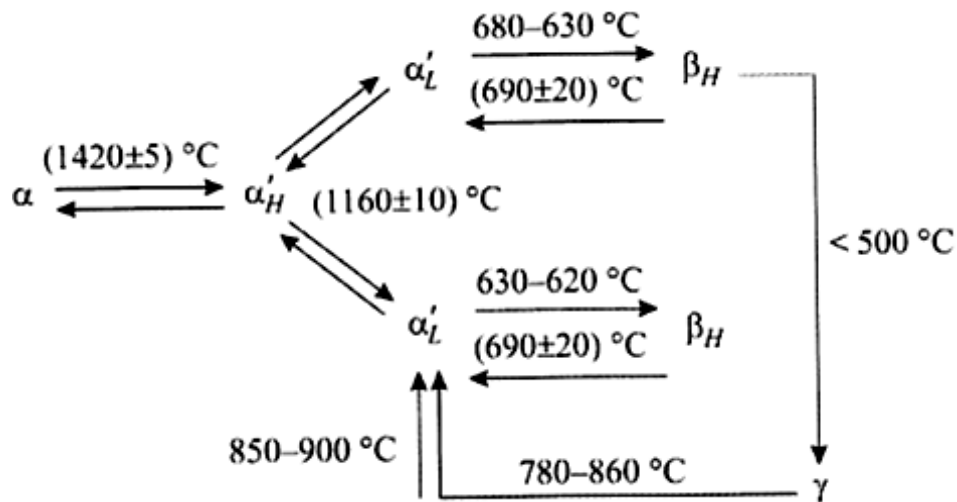


Рисунок 2.2 - Схема полиморфных превращений двухкальциевого силиката Ca_2SiO_4 [86]

Однако, есть много факторов, которые могут помешать данному полиморфному превращению. Одним из таких факторов является температура обжига. При температуре ниже точки инверсии существует критический размер для образования ядра новой фазы. Превышение ядром критического размера характеризуется образованием кристалла; при размере меньшем критического, ядро возвращается к старой фазе. В случае отсутствия ядер, при температуре обжига, для осуществления превращения необходим инкубационный период неопределенной длительности [152].

Наиболее важным фактором, который может повлиять на бета-гамма-превращение, является наличие примесей. Изучено влияние примесей с точки зрения физической и кристаллохимической стабилизации [200]. Физическое лимитирование превращения связано с изоляцией и сдерживанием Ca_2SiO_4 зерном стекловидного или кристаллического материала. Образование твердого раствора связано с кристаллохимической стабилизацией, снижающей температуру инверсии. Сохранение высокотемпературной формы в таком случае является предпочтительным, отчасти

потому, что степень перенасыщения при охлаждении меньше, а частично потому, что примесь должна быть осаждена до того, как может произойти низкотемпературная модификация [152]. Наличие небольшого количества оксидов CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO и TiO_2 не препятствуют этому превращению, в то время как V_2O_5 , Cr_2O_3 , Na_2O и K_2O препятствуют этому превращению [76, 101, 152].

С другой стороны, авторы [155] говорят, что образования γ -двухкальциевого силиката можно избежать, используя следующие потенциальные пути: а) химическая стабилизация добавками, б) изменение химии агломерата и в) быстрое охлаждение. Влияние Na_2O и FeO на формирование активности алюмината кальция в спёке было изучено и установлено, что Na_2O и FeO могут образовывать твердые растворы C_{12}A_7 , которые ингибируют превращение β -двухкальциевого силиката $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ в γ -двухкальциевый силикат $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ [196,197].

Влияние MgO и S на фазовые превращения и выщелачивающие свойства спёков, содержащих алюминат кальция, было исследовали и обнаружили, что они могут образовывать $20\text{CaO}\cdot 13\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{MgO}\cdot 3\text{SiO}_2$ и $3\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaSO}_4$ [183, 184].

Авторами [198] были исследованы: минеральный переход, микроструктура, саморассыпание и эффективность выщелачивания Al_2O_3 из спёков с различными добавками фосфора в системе $\text{CaO}\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\text{SiO}_2$, в процессе высокотемпературного спекания. Установлено, что спёки, полученные при температуре 1350°C , содержат в основном $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и $\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Содержание $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ увеличивается, в то время как содержание $\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ уменьшается с увеличением добавления P . Свойство спёков к саморассыпанию ухудшается с увеличением добавления фосфора не зависимо от его природы. Фосфор равномерно распределён в спёке и тормозит превращение β -двухкальциевого силиката ($\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) в γ -двухкальциевый силикат ($\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$). Скорость выщелачивания Al_2O_3 из спёков уменьшается с увеличением добавления фосфора, поэтому содержание фосфора в спёке должно контролироваться на уровне $< 0,50\%$, чтобы получить максимальный процент извлечения глинозема и обеспечить эффективное протекание процесса саморассыпания.

Двухкальциевый силикат ($\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) может быть стабилизирован добавлением Na_2O , K_2O , BaO , MnO_2 , Cr_2O_3 , V_2O_5 или их комбинаций. Разница в стабилизирующей способности каждого оксида обеспечивает определенную степень гибкости для того чтобы избежать образования γ -фазы [73, 196, 198].

Система CaO-Al₂O₃

В этой системе присутствуют четыре стабильных соединения: 3CaO·Al₂O₃, CaO·Al₂O₃, CaO·2Al₂O₃ и CaO·6Al₂O₃. Соединение 12CaO·7Al₂O₃, может быть стабильным только в присутствии влаги [120, 151, 181] в виде 11CaO·7Al₂O₃·Ca(OH)₂. Соединение 5CaO·3Al₂O₃ является метастабильным [85]. Соединения CaO·6Al₂O₃ и CaO·2Al₂O₃ в меньшей степени влияют на процесс спекания с известняком.

Что касается реакций между CaO и Al₂O₃, некоторые исследователи [79, 143] считают, что CaO·Al₂O₃ является основным продуктом, в то время как другие [70, 123] указывают, что первым образуется соединение 12CaO·7Al₂O₃. Также существуют предположения, что ни один алюминат кальция преимущественно не образуется в качестве первого, неравновесного продукта реакции [188]. При этом существует единое мнение, что реакции осуществляются путем диффузии ионов Ca в оксид алюминия. Диффузия иона Al не заметна, по крайней мере, до 1200°C [143].

Последовательность продуктов реакции между CaO и Al₂O₃ показана следующим образом [129]: CaO/C₃A/C₁₂A₇/CA/CA₂/CA₆/Al₂O₃, где С обозначает CaO, а А обозначает Al₂O₃. Толщина слоя подчиняется параболическому закону, что указывает на то, что реакция контролируется диффузией [123]. При исследовании полученных фаз спека, в результате реакции между CaO и Al₂O₃ при 1330°C, было обнаружено, что при росте продуктов реакции физические свойства характеризовались понижением точки плавления и плотности упаковки, что способствовало повышению диффузии и увеличению скорости роста продукта [129]. Из пяти алюминатов, показанных выше, фаза C₁₂A₇ имеет самую низкую температуру плавления и самую низкую плотность ионов кислорода, за которыми следуют C₃A, CA и CA₂. Однако фаза CA₆ является противоположной с точки зрения этих свойств.

Эволюция пяти бинарных фаз C+A → C₃A → C₁₂A₇ → CA → CA₂ → CA₆ представлена на фазовой диаграмме CaO-Al₂O₃ (рисунок 2.3). Фаза C₁₂A₇ обычно включается в фазовые диаграммы, хотя она является нестабильной в безводных условиях [128]. Добавление глинозема к кальцию значительно снижает температуру ликвидуса инконгруэнтного плавления C₃A до CaO с 2572°C до 1542°C. Расплав присутствует при 1400°C и 1390°C, при соответственном плавлении C₁₂A₇ и C₃A или CA. Выше этой эвтектической точки, повышенное содержание оксида алюминия приводит к повышению температуры плавления. CA₆ плавится до глинозема и жидкой фазы при 1860°C, что устанавливает абсолютную максимальную температуру при использовании огнеупоров на основе CA. Система Al₂O₃-CaO была тщательно изучена авторами [76, 82, 111, 129],

результаты проводимой работы сопоставимы с ранее проведенными исследованиями, обнаружена схожесть между механизмом образования различных фаз CA .

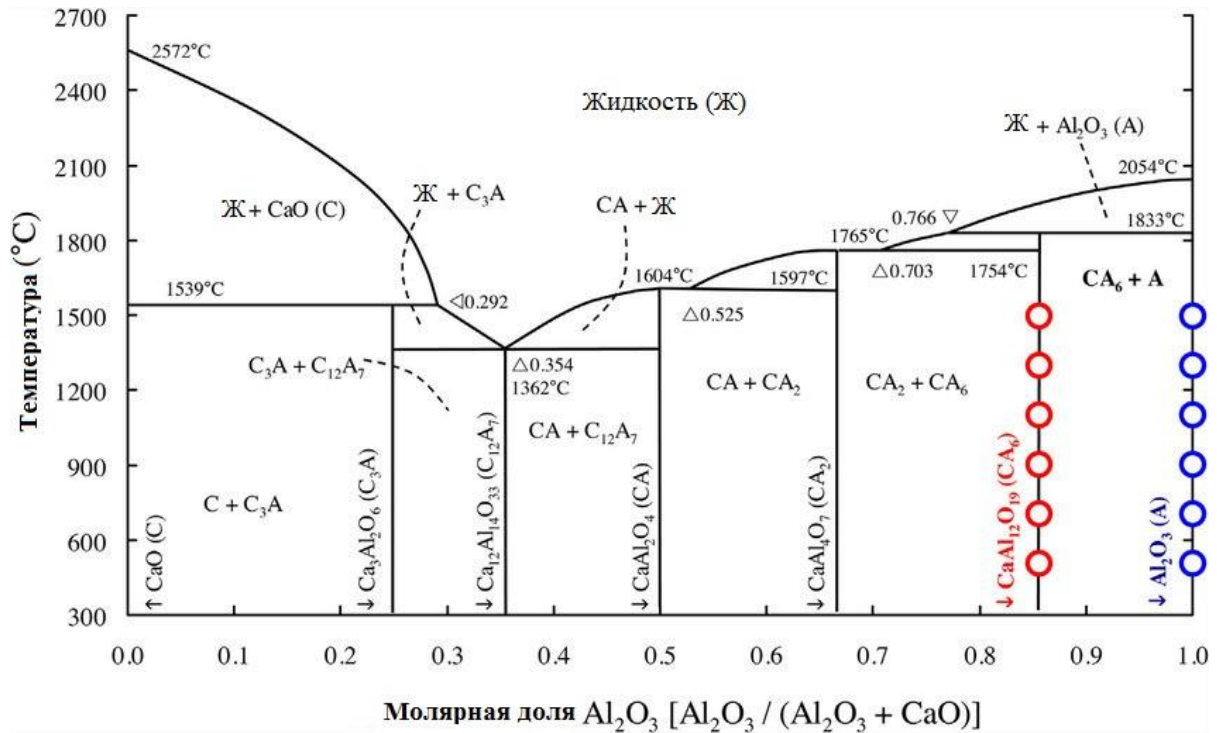


Рисунок 2.3 - Фазовая диаграмма $CaO-Al_2O_3$ [128]

Система $Al_2O_3-SiO_2$

Единственным стабильным соединением в этой системе является муллит, $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Однако, в природе встречаются три формы безводного силиката алюминия ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$), наряду с другими гидратированными алюмосиликатами. Количество исследований в этой системе меньше, чем в предыдущих системах. Вероятно, это связано с тем, что соединения оксида алюминия и диоксида кремния не встречаются в портландцементе или высокоглиноземистом цементе. Было изучено образование муллита и обнаружено, что на начальной стадии данного процесса зародышеобразование и химическая реакция являются механизмами, контролируемые самим процессом. При этом в целом процесс контролируется диффузией [146]. Относительно низкие скорости диффузии ионов алюминия и кремния по сравнению с ионами кальция делают эту двойную систему менее значимой, чем другие.

Система $CaO-Al_2O_3-SiO_2$

Фазовая диаграмма равновесия данной тройной системы [133] показана рисунке 2.4. Существует два тройных соединения: геленит ($Ca_2Al_2SiO_7$ или C_2AS) и анортит ($CaAl_2Si_2O_8$ или CAS_2). Образование геленита из оксидов, согласно диаграмме, происходит следующим образом. В первую очередь при 900-1000°C образуются

соединения $C_{12}A_7$ и C_2S . Позже алюминат вступает в реакцию с кремнеземом, а ортосиликат с глиноземом, формируя основную массу геленита. На этой стадии также образуются CA и CS , медленно реагирующие друг с другом с дальнейшим завершением образования геленита. Синтез анортита из смесей оксидов протекает по схожей схеме. В первую очередь наблюдается образование бинарных соединений $C_{12}A_7$, CS , C_2S и CA . Геленит образуется как промежуточное соединение. Завершение синтеза анортита возможно только после длительного нагревания или при очень высокой температуре [79].

Однако эти два тройных соединения вряд ли встретятся при изучении процесса спекания с добавлением известняка. Состав смесей в этом процессе рассчитан на расположение в пределах подсистемы $C_2S - C_{12}A_7 - CA$. Очевидно, что равновесными соединениями в такой подсистеме будут сами C_2S , $C_{12}A_7$ и CA .

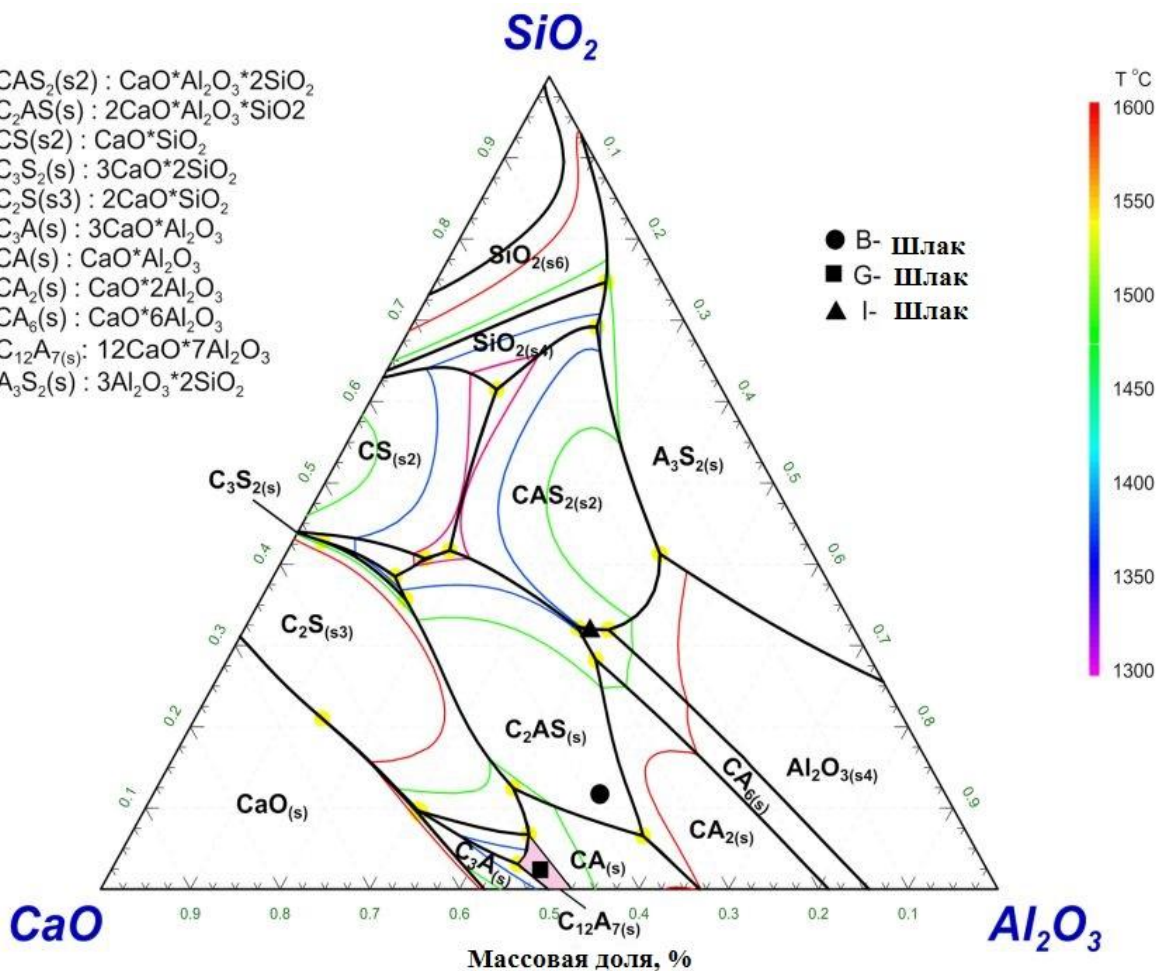


Рисунок 2.4 - Фазовая диаграмма системы $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ [133]

2.2 Основы теории твёрдофазных взаимодействий и их приложение к системам и процессам, используемым при переработке каолиновых руд и концентратов

Реакции в твердом состоянии в целом могут быть классифицированы следующим образом [115, 162]: а) разложение или превращение твердого вещества; б) реакция двух или более твердых веществ друг с другом; в) реакция твердого вещества с газообразной или жидкой фазой. Стадия спекания является примером твердофазных реакций, в то время как стадия выщелачивания относится к классу твердожидкостных реакций. Поскольку реакции спекания являются основной темой в данном исследовании, в первую очередь будут рассматриваться реакции между твердыми телами.

Диффузия в твердых телах

Атомы твердого тела, в отличие от атомов жидкости или газа, имеют ограничения с точки зрения подвижности в реакциях. Для того чтобы понять атомистический механизм и кинетику твердотельных реакций, в первую очередь необходимо рассмотреть перенос вещества под действием химических или электрохимических потенциальных компонентов. Следует отметить, что перенос в твердых телах в основном обусловлен подвижностью дефектов, что обуславливает необходимость дальнейшего рассмотрения поведения дефектов в твердых телах [167].

Химические и структурные дефекты в кристаллических твердых телах

Кристаллическим твердым телом называют такое твердое тело, атомы в котором расположены в трехмерном порядке с определенной периодичностью. Основная группа атомов или молекул повторяется в пространстве в соответствии с регулярным рисунком, что и предопределяет кристаллическую структуру. Таким образом, невозможно рассмотреть механизм реакции в совершенных твердых телах. Дефекты должны либо создаваться, либо разрушаться, перемещаться, взаимодействовать или агрегироваться в любой твердотельной реакции [105, 164].

Диффузионные механизмы

Для того чтобы в твердой фазе произошли изменения микроструктуры или же была реализована химическая реакция, необходимо, чтобы произошла диффузия. Диффузией называют локальный перенос вещества под действием градиента химического потенциала или, в случае диффузии ионов, под действием градиента электрохимического потенциала. Прямое изменение атомов без дефектов решетки энергетически является крайне неблагоприятным. Таким образом, диффузия происходит именно благодаря дефектам решетки. Диффузия может быть либо поверхностной, либо дислокационной, либо

объемной. Во всех случаях несовершенство кристаллической решетки играют существенную роль [130].

Существуют два основных подхода к теории диффузии: (1) атомистический подход, где атомарная природа диффузионного вещества рассматривается явно и (2) непрерывный подход, где диффузионное вещество рассматривается как непрерывная среда и атомарная природа диффузии игнорируется [145]. Второй подход в некотором смысле упрощает задачу, поскольку он непосредственно связывает начальное и конечное состояния, но при этом данный подход ограничен в результатах.

В зависимости от типа элементарного скачка, который переносит атом между уровнями, можно выделить ряд возможных диффузионных механизмов. Эти механизмы можно классифицировать следующим образом [115, 127, 145, 164, 174]: (1) кольцевой обмен; (2) интерстициальный механизм; (3) вакантный механизм; (4) механизм диффузии дислокаций; (5) диффузия границ зерен; (6) поверхностная диффузия.

В целом эти механизмы можно разделить на три группы. Первый их механизмов имеет наименьшее значение, так как для его осуществления требуется много энергии. Следующие три механизма отвечают за объемную диффузию в твердых телах (рисунок 2.5). Из двухточечных дефектов, вакансий и интерстициалов, вакансии обычно имеют более низкую энергию образования и, поэтому, более распространены, особенно в плотно упакованных структурах [180].

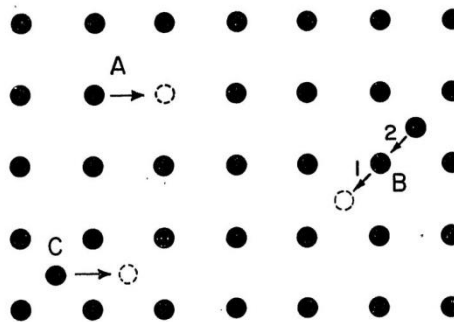


Рисунок 2.5 - Механизмы диффузии в решетке, где: А - диффузия вакансий, В, С - интерстициальная диффузия [180]

Последние три механизма в приведенном выше списке связаны с диффузией в областях, где нарушается регулярная решетчатая структура. Таким образом, нетрудно представить себе, что диффузия происходит легче в этих областях кристалла. Однако в химическом процессе при высоких температурах роль точечных дефектов, движущихся в кристаллической решетке, преобладает над ролью линейных или поверхностных дефектов. Можно сказать, что для переноса материала линейными или поверхностными

дефектами А и Q в уравнении Аррениуса ($k = A \exp(-Q/RT)$) малы, в то время как для переноса точечными дефектами А и Q велики [127, 145, 174]. В результате дислокация (или поверхностная диффузия) важна при низких температурах, в то время как объемная диффузия важна при высоких температурах.

Диффузия будет происходить преимущественно по тем механизмам, которые требуют наименьшей энергии активации в данной конкретной структуре, также она может происходить за счет движения определенного точечного дефекта, который присутствует в заметной концентрации.

Реакционная способность твердых тел

Химическая активность газа или жидкости пропорциональна их концентрации. Напротив, понятие концентрации твердого тела обычно не имеет большого значения, так как атомы ограничены в своих движениях [110]. Таким образом, основным моментом, по которому химические реакции с твердыми телами отличаются от протекающих в жидкой или газообразной фазе, является влияние структуры решетки, то есть наличие, природа и количество содержащихся в ней дефектов [87, 110].

Элементарные шаги твердотельных реакций

Отдельные этапы твердотельной реакции в определенной степени зависят от выбора класса реакции, но некоторые важные этапы являются общими для всех. Все твердотельные реакции включают в себя на той или иной стадии следующие элементарные шаги [164]:

- 1- Создание дефектов, предопределяющих локальное равновесие [167].
- 2- Перенос вещества через твердое тело с помощью того или иного типа механизма диффузии дефектов. Особенно важным этапом является диффузия в продукте реакции. Скорость диффузии в некоторых случаях является определяющим шагом в твердотельных реакциях.
- 3- Объединение дефектов в небольшие кластеры или агрегаты без выделения новой фазы. Это первый шаг к образованию продуктов реакции.
- 4- Превращение объема новой фазы (ядра) в небольшой кристалл образуемой фазы с созданием необходимых условий для роста.
- 5- Рост ядра за счет процесса диффузии на границе раздела фаз или путем прямого присоединения на границе раздела фаз атомов из другой фазы.

Кинетика твердофазных реакций

При равновесии, система находится в своем низшем энергетическом состоянии относительно состава, температуры, давления и других условий, воздействующих на неё.

Равновесие обычно представляется графически посредством диаграмм фазового равновесия. Термодинамика и фазовые диаграммы в данном исследовании используются, в первую очередь, для определения равновесности системы и возможности реализации той или иной реакции. При этом, использование термодинамических инструментов не позволяет определить механизм и скорость реакции. Кроме того, большие значения энергии активации, малая площадь контактной поверхности реагентов и высокое диффузионное сопротивление процессу могут сделать термодинамически вероятные реакции практически невозможными. Особенно это относится к реакциям в кристаллических смесях. Поэтому правильные выводы о природе таких реакций будут вытекать только из всестороннего термодинамического и кинетического исследования.

Как уже упоминалось выше, твердотельная химическая реакция состоит из многих элементарных стадий. Скорость реакции в таком случае определяется самой медленной из данных стадий. В общем случае, кинетические уравнения, полученные для твердотельных реакций, основаны на: (1) управлении диффузией; (2) управлении реакцией на границе раздела фаз; (3) управлении зарождением и ростом фазы; (4) концепции порядка реакции [170].

Фаза C_2S существует в β и в γ кристаллических формах. Общая тенденция в каждом температурном ряду заключалась в том, что β - C_2S обнаруживался при меньшем времени спекания. Установлено, что с увеличением времени спекания увеличивается количество γ - C_2S . Ядра фазы C_2S , образовавшиеся при низких температурах или при коротком времени спекания, вероятно были меньше критического размера, необходимого для превращения высокотемпературной фазы в более стабильную низкотемпературную фазу. Таким образом, явления самораспыпания, связанные с данным превращением, не наблюдались. Однако при увеличении времени спекания или температуры образцы легко и быстро распадались при охлаждении. Этот факт также указывает на то, что глинозем химически не стабилизирует β -фазу. Что касается образования алюминатов, то наблюдалось интересное явление. Фазы CA и C_3A наблюдались во всех экспериментах по спеканию. Фаза $C_{12}A_7$ была обнаружена как в экспериментах с температурой $1300^\circ C$, так и в экспериментах с температурой $1350^\circ C$. При $1200^\circ C$ и $1250^\circ C$ данная фаза была обнаружена в заметном количестве только после нескольких часов спекания. При $1200^\circ C$, образовывалась и со временем увеличилась другая фаза - C_5A_3 . Вследствие вышеизложенного была реализована серия опытов синтеза данной фазы из бинарных смесей $CaCO_3-Al_2O_3$. Однако, в результате в заметном количестве наблюдались исключительно фазы $C_{12}A_7$, CA и C_3A . Также следует отметить, что содержание $C_{12}A_7$

увеличивается со временем, в то время как содержание CA и C_3A уменьшается со временем после достижения максимального значения. Согласно [73], фаза C_5A_3 могла быть синтезирована только из бинарных смесей в экстремальной восстановительной атмосфере. Два варианта фазовой диаграммы системы $CaO-Al_2O_3$ показаны на рисунках 2.6 и 2.7 [133, 134]. В обоих случаях отсутствуют области стабильности для фазы C_5A_3 . Согласно рисунку 2.6, эксперименты проводились в обычной атмосфере (в присутствии влаги), и фаза C_5A_3 наблюдалась как стабильное соединение. Однако, авторы [151] указывают, что фаза $C_{12}A_7$ не является строго безводной, что вызывает некоторые сомнения в правильности представленной фазовой диаграммы.

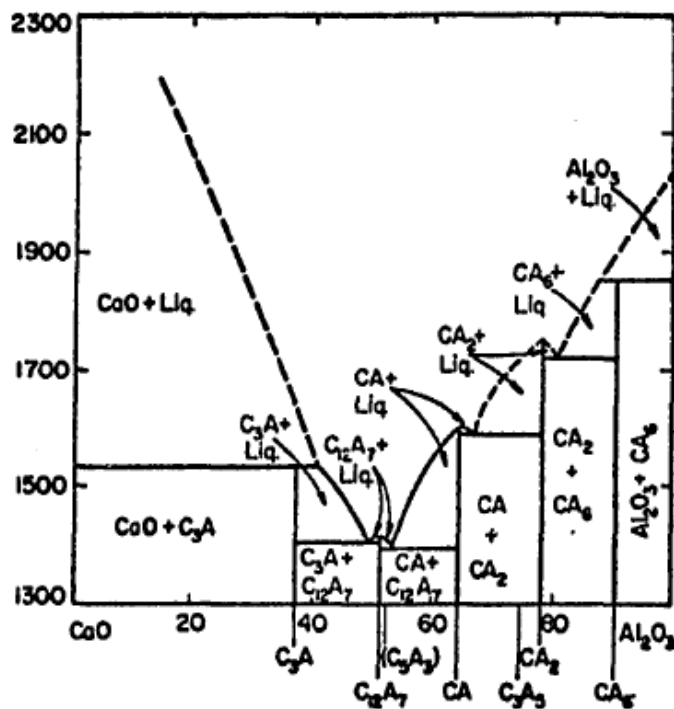


Рисунок 2.6 - Фазовая диаграмма системы $CaO-Al_2O_3$ в обычной атмосфере [120]

При проведении исследования в сухой атмосфере была получена фазовая диаграмма, представленная на рисунке 2.7. Здесь, фаза $C_{12}A_7$ также характеризовалась нестабильностью. Причина образования C_5A_3 в тройной системе при $1200^\circ C$ неизвестна. Пределы устойчивости данной фазы не указываются в литературе. Можно только догадываться, что SiO_2 должен играть важную роль в стабилизации C_5A_3 , ограничивая образование и рост $C_{12}A_7$, что обуславливается тем, что образование C_5A_3 более благоприятно протекает в восстановительной атмосфере, в то время как $C_{12}A_7$ нуждается в избыточном кислороде [120] для стабилизации. Возможно, что SiO_2 или силикатная фаза связывают кислород и таким образом замедляют образование $C_{12}A_7$, способствуя

образованию C_5A_3 . Однако, при более высоких температурах, подвижность ионов кислорода внутри частиц выше и его активность в атмосфере также выше, что обуславливает то, что фаза C_5A_3 снова становится нестабильной. Другое предположение заключается в том, что ион Si проникает в структуру C_5A_3 и временно стабилизирует ее.

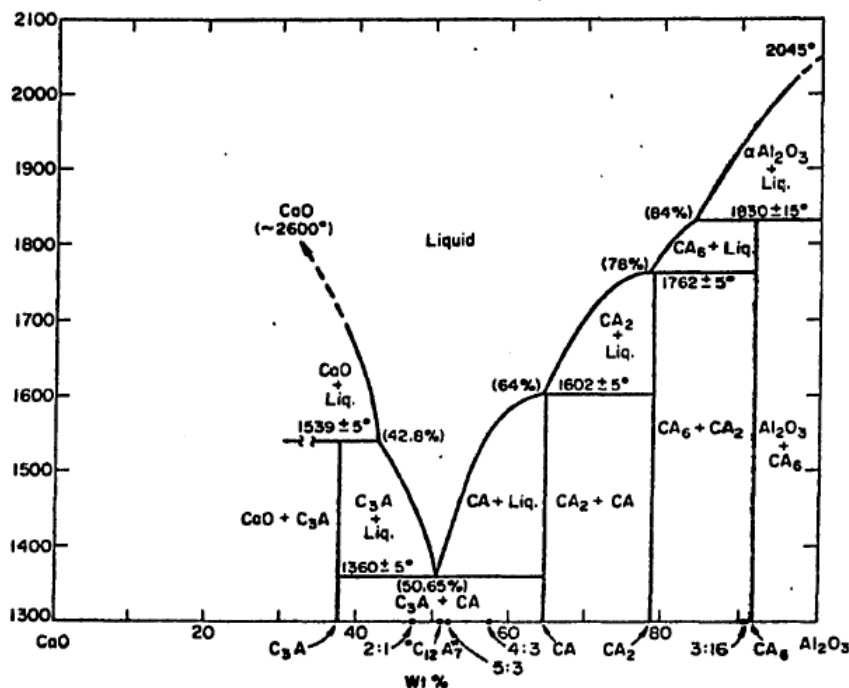


Рисунок 2.7. Фазовая диаграмма системы CaO-Al₂O₃ при отсутствии влаги в атмосфере [120]

Механизм процессов:

Фаза CA

На основании сходимости результатов проводимых исследований и литературных данных, можно сделать вывод, что фаза CA является основной. Предполагается, что энергия активации для образования фазы CA равна 89,8 ккал/моль [125]. Было изучено образование данной фазы по реакции между $C_{12}A_7$ и CA_2 [122, 123]. Отмечалось, что кажущиеся энергии активации для образования фазы CA на поверхности фаз $C_{12}A_7$ и CA_2 составляют 120 ккал/моль и 84 ккал/моль, соответственно. Для того чтобы CA образовался на фазе CA_2 , ион Ca должен диффундировать через слой CA с другой стороны, чтобы достичь границы раздела между CA и CA_2 . Таким образом, [125] пришли к выводу, что полученная энергия активации действительно является энергией активации процесса диффузии иона Ca в фазе CA.

Фаза $C_{12}A_7$

При температуре 1250°C количество фаз CA и $C_{12}A_7$ увеличивается с соответственным уменьшением C_3A . При 1300°C содержание CA и C_3A уменьшается при образовании $C_{12}A_7$. Таким образом, нельзя рассматривать эти механизмы совместно, как в случае с C_3A и CA .

Причина, по которой CA увеличивается с $C_{12}A_7$ при 1250°C , вероятно, заключается в стабильности фазы $C_{12}A_7$ и существовании непрореагировавшего глинозема. При превращении C_3A в $C_{12}A_7$, должен диффундировать ион Ca , что связано с тем, что фаза C_3A богаче кальцием, чем $C_{12}A_7$. В присутствии непрореагировавшего из Al_2O_3 , увеличивается количество сформированного CA . Когда температура повышается до 1300°C , фаза $C_{12}A_7$ становится наиболее стабильной. Ион Ca , который диффундирует от C_3A , а затем вступает в реакцию с CA , образуя $C_{12}A_7$ на границе раздела CA и $C_{12}A_7$, что также приводит к уменьшению фазы CA .

Таким образом, был предложен общий механизм, описывающий образование различных алюминатов в образце. Первым продуктом взаимодействия между CaO и Al_2O_3 , вероятно, является $C_{12}A_7$, увеличение содержания которого не происходит сразу, что связано со стабильностью. При повышении температуры и времени выдержки, образуется CA , и в то же время $C_{12}A_7$ либо исчезает, либо существует в очень малых количествах. По мере того как частицы глинозема превращаются в CA , продолжающаяся диффузия иона кальция, что затем приводит к образованию промежуточной фазы C_3A .

Наконец, когда оксид кальция будет полностью израсходован, фаза $C_{12}A_7$ начнет формироваться снова, на этот раз за счет CA и C_3A . При более низких температурах образуется некоторое количество C_5A_3 вместо $C_{12}A_7$. Этот предложенный механизм проиллюстрирован на простой диаграмме, показанной на рисунке 2.8. Для упрощения, фаза C_5A_3 не рассматривалась. Содержание кальция в C_5A_3 находится между содержанием CA и $C_{12}A_7$, поэтому он будет образовываться на границе раздела CA и $C_{12}A_7$. При корректных условиях, фаза C_5A_3 будет расти вместо $C_{12}A_7$. Наблюдалась также фаза CA_2 , которая образуется между CA и Al_2O_3 . Её образование, вероятно, вызвано локальными избытками Al_2O_3 .



Направление диффузии ионов $Ca \rightarrow$

Рисунок 2.6 - Механизмы образования алюминатов: А) $C_{12}A_7$ -первичный продукт; Б) CA -первая основная фаза; В) C_3A образуется по мере диффузии большего количества ионов Ca в фазу CA ; Г) $C_{12}A_7$ окончательно образуется за счет CA и C_3A .

Термодинамическое исследование реакций в системе CaO-Al₂O₃

Изучение процесса образования алюминатов не будет полным без изучения термодинамических аспектов данных реакций. Рассчитаны изменения свободной энергии для образования алюминатов из CaO и Al₂O₃ при расчёте 1,8 моль CaO на моль Al₂O₃. Соответствующие реакции представлены по уравнениям (2.1-2.4)



При более низких температурах фаза C₁₂A₇ появляется на короткое время. Затем, при повышении температуры, CA становится доминирующей фазой, C₁₂A₇ образуется позднее. Таким образом, для исследования использовались следующие уравнения (2.5-2.9)



Расчетные данные для приведенных выше реакций показаны на рисунке 2.9 [125]. Можно сделать вывод, что C₁₂A₇ может быть преобразован в CA, а CA может преобразовываться в CA₂ при избытке Al₂O₃. Однако остальные три реакции характеризуются положительными изменениями свободной энергии, что указывает на то, что они не будут протекать спонтанно. Реакции в данной системе контролируются диффузией. При накоплении фаз CA или C₁₂A₇ на частицах Al₂O₃, ион Ca должен диффундировать через них, чтобы вступить в реакцию с Al₂O₃. Таким образом возможно образование богатой Ca фазы C₃A, в качестве промежуточного продукта на CA или C₁₂A₇. При дальнейшем расходовании оксида кальция фаза C₃A легко преобразуется в C₁₂A₇ или CA, что наблюдается в кинетических исследованиях.

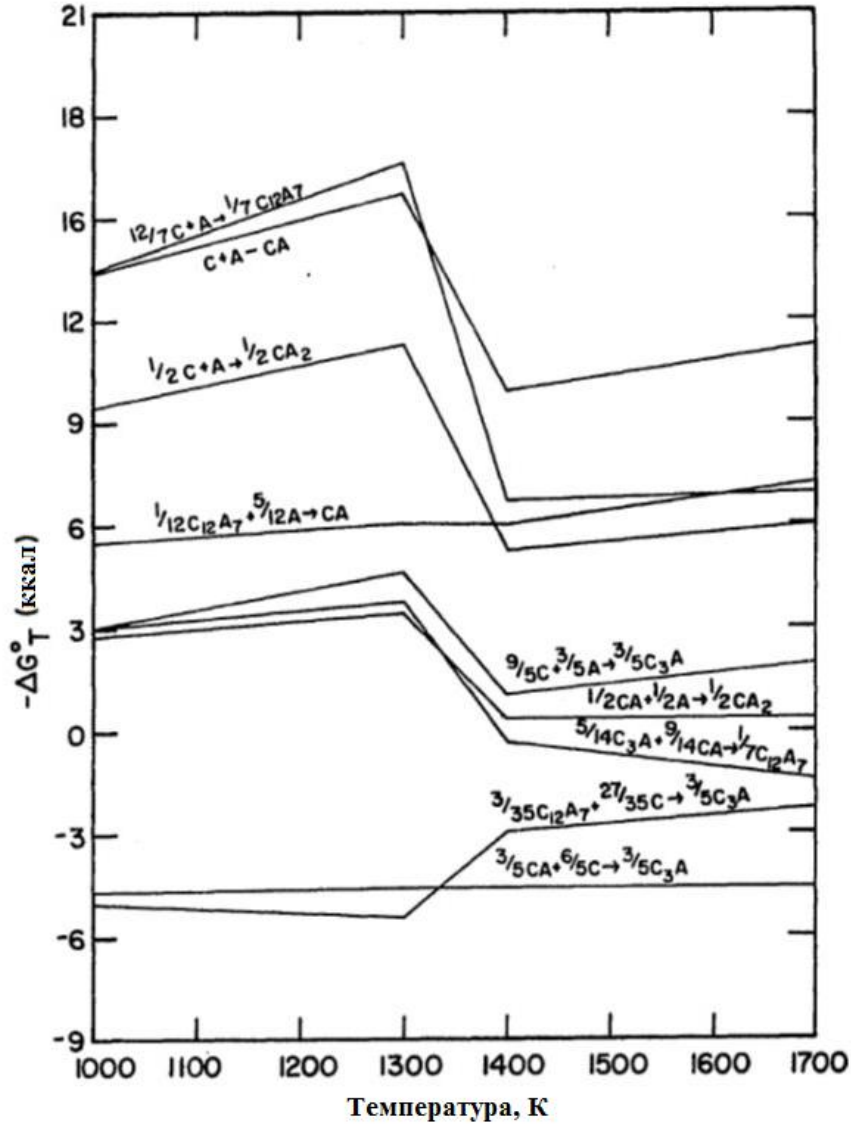


Рисунок 2.9 – Расчетное изменение свободной энергии в зависимости от температуры для указанных реакций [125]

2.3 Структура и химия каолина:

Каолинит $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$ представляет собой двухслойный силикатный минерал, который является типичной для группы каолинов. Схематическая структура каолинита показана на рисунке 2.10 [77]. Структурная единица каолинита образуется путем наложения тетраэдрического слоя (содержащего Si) на октаэдрический слой (содержащий Al). Структурные единицы удерживаются вместе в базальной плоскости водородной связью между ионами кислорода тетраэдрического слоя и гидроксильными ионами октаэдрического слоя.

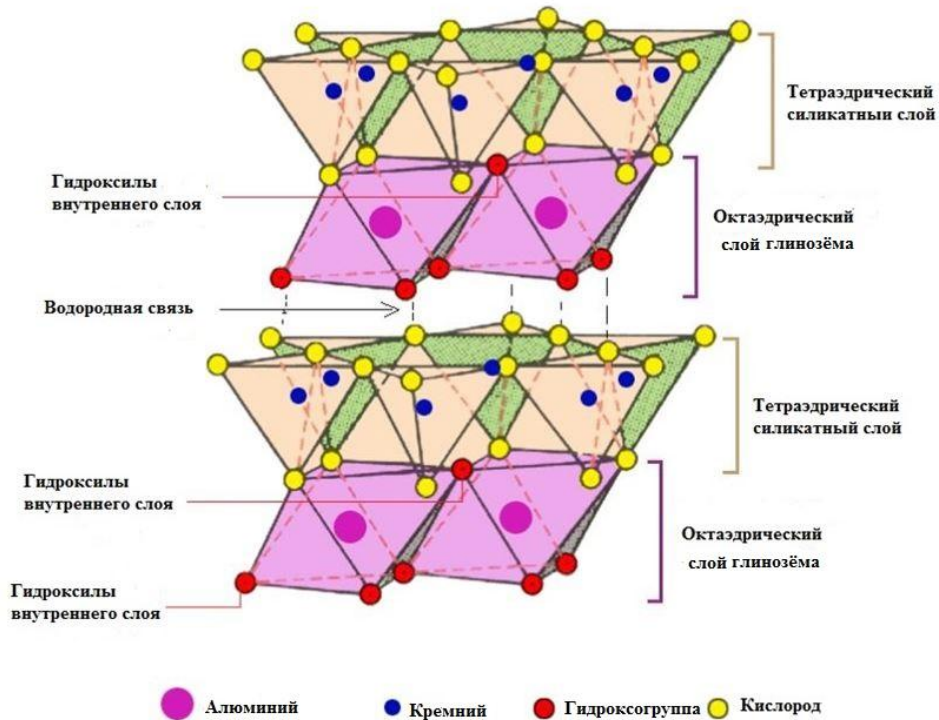


Рисунок 2.10- Расположение слоев тетраэдрического кремнезема и октаэдрического глинозема с образованием структуры каолинита [77]

Каолинит, наряду с другими глинами, относится к филлосиликатному подклассу материалов. В данном подклассе кольца тетраэдров кремнезема связаны общими атомами кислорода с другими кольцами в двумерной плоскости, благодаря чему образуется слоистая структура. Затем данный слой присоединяется к другой структуре, сформированной из алюминиевых октаэдрических колец, как показано на рисунке 2.11 [112].

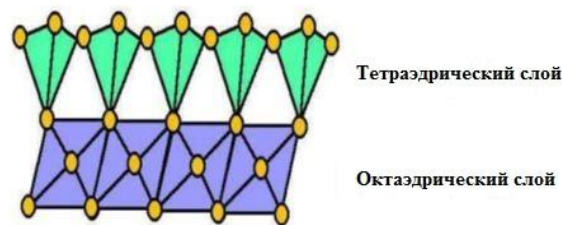


Рисунок 2.11 - Структура каолинита [112]

Несмотря на то, что на текущий момент были проведены сотни химических анализов каолинита, до сих пор мало что известно о точном составе большинства образцов. Идеализированный состав по массе для каолинита $(Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8)$

следующий: SiO_2 : 46,54 % масс., Al_2O_3 : 39,5 % масс. и H_2O : 13,96 % масс. Однако подобный случай крайне редко встречается в природе [187].

Частица каолинита состоит из слоя кремнезема, связанного со слоями оксида/гидроксида алюминия. Слой кремнезема состоит из соединенных атомов кремния в тетраэдрической координации с атомами кислорода, как показано на рисунке 2.12 [112].

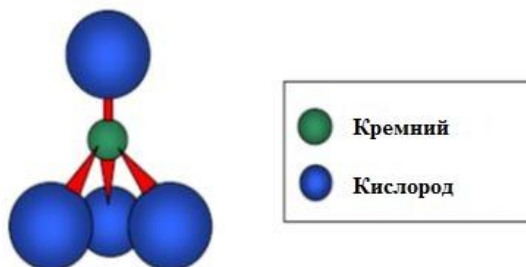


Рисунок 2.12 – Тетраэдрическая группа кремнезема [112]

Эти тетраэдры образуют шестиугольный симметричный слой с двумя поверхностями: (1) состоящей из трех тетраэдрических кислорода и (2) состоящей из одного атома кислорода. Атомы кремния расположены между ними. Поверхность, содержащая одиночные тетраэдрические атомы кислорода, химически связана со слоем оксида алюминия. Несвязанные атомы кислорода образуют шестиугольный открытый упакованный слой [112].

Алюминиевый слой каолинита часто называют слоем гиббсита (минерала оксида алюминия), из-за схожести структур. Атомы алюминия октаэдрически координируются с атомами кислорода и гидроксильными группами, как показано на рисунке 2.13. Затем молекулы алюминия октаэдрически соединяются между собой, образуя двумерный слой [112].

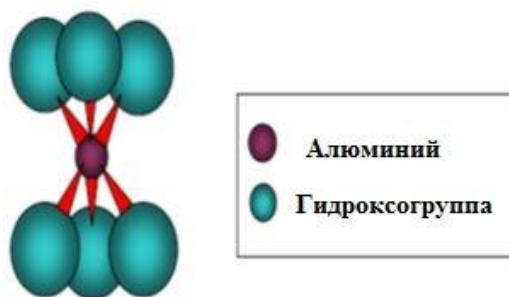


Рисунок 2.13 - Октаэдрическая группа глинозема [112]

Только две трети октаэдрических позиций в гиббситовом слое каолинита заполнены алюминием. Атомы, как полагают, расположены так, что два атома алюминия

разделены гидроксильной группой сверху и снизу, образуя гексагональное распределение в одной плоскости в центре октаэдрического слоя. Уменьшение количества алюминия, присутствующего в структуре, позволяет поддерживать электрическую нейтральность частицы.

Структура каолинита является результатом сочетания слоев кремнезема и глинозема в шестиугольный слой. В слое, общем для октаэдрических и тетраэдрических групп, кремний и алюминий разделяют две трети атомов, что обуславливает то, что они остаются одиночными оксидами вместо гидроксильных групп, в то время как другая треть остается гидроксильными группами, как видно из рисунка 2.14 [112].

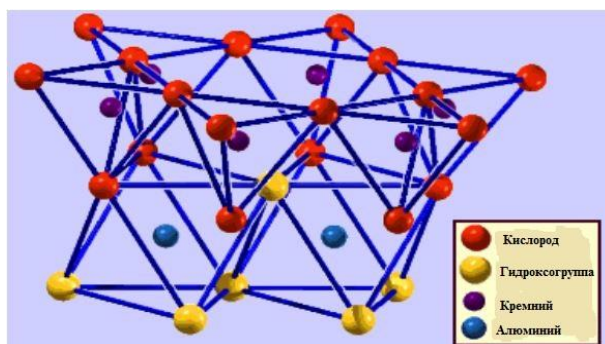


Рисунок 2.14 - Структура каолинита [112]

Водородная связь между чередующимися поверхностями кислорода и гидроксида заставляет их склеиваться. Таким образом, частица каолинита состоит из трех поверхностей: слоя гидроксида алюминия, слоя оксида кремния и краевой поверхности, состоящей из алюминия, кремния, кислорода и гидроксильных групп.

Образцы данного минерала, встречающиеся в природе, отличаются от идеального представления только своей кристаллической структурой, то есть по регулярности в кристаллографических направлениях, а также по типу и количеству катионов, адсорбированных на поверхности частицы вследствие замещения в решетке атомами более низкой валентности, чем алюминий. Группа минералов каолинита включает в себя диккит и накрит, которые встречаются в природе редко, а также каолинит. Три минерала являются полиморфами, то есть имеют одинаковый химический состав, но различаются по структуре [112].

Кальцинация каолина

Во многих месторождениях каолин содержит различные примеси: слюду, полевой шпат и кварц. Количество и качество этих загрязняющих минералов может оказать глубокое воздействие на каолин после его прокаливания. Кальцинация, процесс нагревания вещества до температуры ниже точки плавления или до его плавления,

вызывающей потерю воды из структуры, в наибольшей степени влияет на применимость каолина. После кальцинации каолин становится белее и менее химически инертным, что расширяет область его применения в промышленности, в том числе при производстве бумаги, резины, краски, пластмассы и огнеупорных изделий.

Кальцинация каолина приводит к удалению гидроксильных ионов, связанных в каолините ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), тем самым разрушая его кристаллическую структуру и превращая его в аморфную алюмосиликатную фазу ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), которая также называется метакаолинит. Этот процесс, известный как дегидроксилирование каолинита, сильно зависит от параметров нагрева, таких как температура, скорость и время нагрева, а также от скорости охлаждения до условий окружающей среды [144]. Количественным критерием для оценки производительности процесса прокаливания является степень дегидроксилирования (D_d) каолинита, в соответствии с уравнением 2.10 [150].

$$D_d = 1 - (m / m_{\text{max}}), \quad (2.10)$$

где: m - это потеря остаточной массы образца, а m_{max} - максимальная потеря массы, которая равна П.П.П сырого каолина, определенного посредством химических анализов.

Кальцинация глины в интервале температур 500-750°C необходима для повышения растворимости глинозема. При этом влияние кальцинации на данный процесс изучено недостаточно. Предполагается, что прокаливание увеличивает реакционную способность частиц помимо удаления физически и химически связанной воды и любого органического материала в порах [76, 161].

В [76] говорится, что каолинит [$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$] может быть преобразован в метакаолинит ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) при нагревании в диапазоне температур 473-900°C и алюминий может быть извлечен гораздо быстрее из метакаолинита, чем из каолинита.

Аморфный метакаолинит обладает свойствами позволяющими использовать его в качестве дополнительного цементирующего материала [154]. Термическое воздействие за пределами определенной точки приводит к образованию фазы шпинельного типа ($\text{Al}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$) наряду с аморфным кремнеземом, после чего образуются кристаллические фазы муллита ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) и кристобалита (SiO_2). Появление кристаллических фаз может привести к снижению пуццолановой реакционной способности прокаленного материала [171].

Полное структурное превращение минерала каолинита при термической обработке проходит через последовательность реакций [84, 89, 91, 112, 156, 166, 168], протекающих при различных температурах, как показано на рисунке 2.15. Все реакции представлены ниже по уравнениям 2.11-2.14.

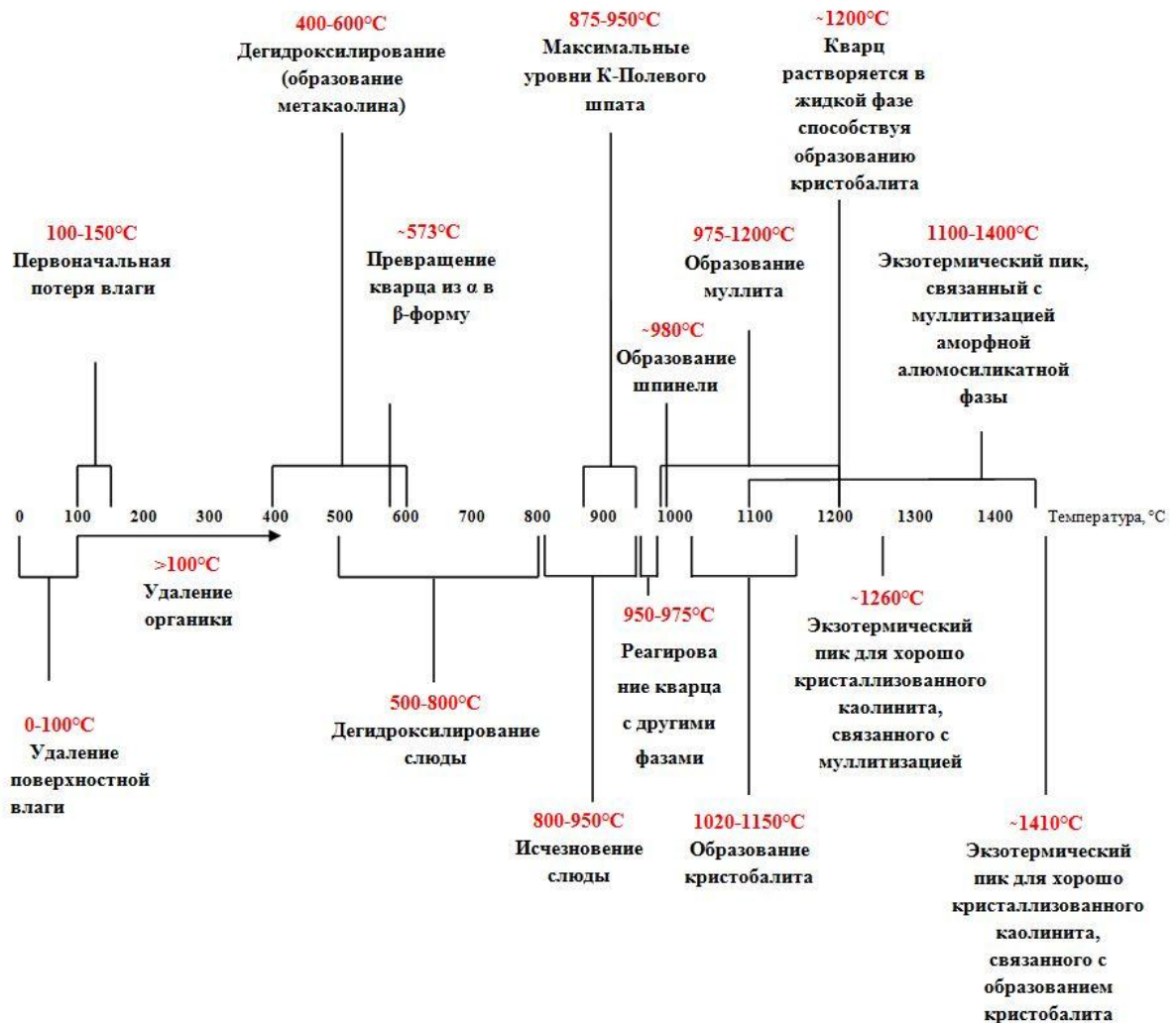
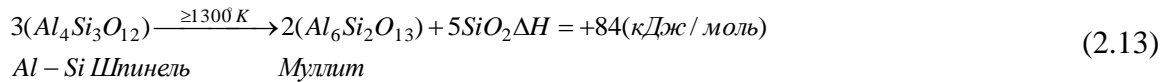
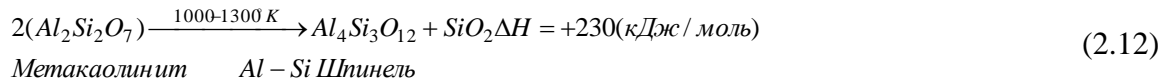
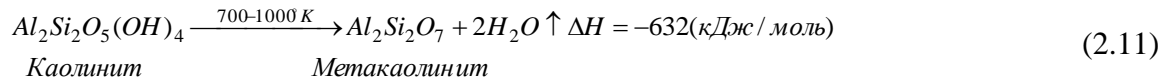


Рисунок 2.15 - Физико-химические реакции, происходящие при прокаливании каолина и связанных с ним фазовых превращений с изменением температуры [166]

Реакция дегидроксилирования является наиболее важной реакцией, которая должна оптимизировать наиболее пуццолановый материал (метакаолинит), полученный на этой стадии. Остальные реакции, которые могут происходить при температуре 1300К или

выше, представляют собой фазовые превращения, которые снижают количество метакаолинита переходящего в шпинельную и муллитовую фазы, поэтому их необходимо контролировать.

Описанные выше реакции характеризуются сложными твердотельными превращениями, на которые влияют кристалличность образца каолинита [80], размер частиц [131], давление пара [78] и скорость нагрева.

2.4 Методы активации каолиновой руды для повышения извлечения оксида алюминия

Наиболее важным процессом, контролирующим извлечение оксида алюминия из небокситового сырья, является аморфизация кристаллических алюмосодержащих силикатных фаз в легко выщелачиваемые аморфные фазы, что в основном определяется минералогическим и химическим составом сырья, а также структурными характеристиками и примесями. Аморфизация может быть осуществлена с помощью одной или нескольких синергетических комбинаций технологических процессов активации и обработки, которые в основном основаны на энергоэффективности и экономической эффективности. Данные способы включают в себя термическое, механическое, механохимическое и термохимическое воздействия [81, 171].

Обработка каолиновых руд в основном проводится термической активацией при спекании в контролируемом температурном диапазоне. Дегидроксилирование является основным механизмом термической активации, который описывает полное разложение каолинита на аморфные и легко выщелачивающиеся, в разбавленных кислых и щелочных растворах, соединения. Это приводит к повышению эффективности выщелачивания и увеличению извлечения оксида алюминия [75, 88, 99, 137, 190, 199, 206].

Кроме того, механическая обработка осуществляется с использованием высокоэнергетических шаровых мельниц, приводящих к увеличению удельной поверхности и структурному нарушению, снижению кажущейся плотности, а также аморфизация кристаллической структуры каолинита. Таким образом, механическая обработка способствует снижению температуры разложения (т. е. за счет увеличения структурной разупорядоченности), увеличению скорости реакций фазовых превращений в процессе спекания, повышению селективности и эффективности выщелачивания [63, 100, 114, 179].

Для извлечения оксида алюминия из каолина, при его спекании с известняком, механическая обработка не требуется, поскольку термическая активация при оптимальной

температуре спекания приводит к саморассыпанию спека с образованием ультрадисперсных частиц, а следовательно, к экономии затрат энергии и времени на предварительное измельчение перед выщелачиванием. Добавление флюсов при термической активации было бы более экономичным и энергоэффективным решением для снижения температуры фазовых превращений, улучшения саморассыпания частиц спека и облегчения процесса выщелачивания с ростом извлечения оксида алюминия в раствор [42, 45, 90, 139, 159].

Сравнение текущего исследования и предыдущих работ показывает, что флюсы в виде MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , BaO , B_2O_3 , Na_2O , K_2O , P_2O_5 , MnO_2 и Cr_2O_3 даже в небольших количествах не подходят для термохимической активации каолина в процессе спекания с известняком, поскольку они стабилизируют фазу $\beta-C_2S$ и предотвращают процесс саморассыпания [73, 113, 183, 184, 191, 196, 197, 198, 208].

2.5 Выводы по Главе 2

- При нагреве тройной смеси CaO , Al_2O_3 и SiO_2 до любой температуры ниже эвтектической, определенной из равновесной фазовой диаграммы, данная смесь будет вести себя как две бинарные системы: $CaO-Al_2O_3$ и $CaO-SiO_2$. В исследуемом диапазоне температур от $1200^\circ C$ до $1350^\circ C$ образуются только бинарные соединения;

- Реакции между CaO и SiO_2 начинаются при более низких температурах и протекают быстрее, чем реакции между CaO и Al_2O_3 . В результате в структуру двухкальциевого силиката входит некоторое количество оксида кальция;

- Реакции между CaO и Al_2O_3 осуществляются путем диффузии иона Ca , сопровождающейся диффузией либо иона кислорода, либо электронов с кислородом, транспортируемых через газовую фазу. Из-за природы этого процесса образуются слоистые продукты;

- Первым алюминатом, образующимся между CaO и Al_2O_3 , является $C_{12}A_7$, который быстро реагирует с Al_2O_3 с образованием CA по мере увеличения температуры и времени спекания. Когда ион Ca диффундирует через слой CA и вступает в реакцию с Al_2O_3 , он образует фазу C_3A . С течением времени, при $1200^\circ C$ начинает образовываться фаза C_5A_3 из реакций между CA и C_3A . Однако при более высоких температурах фаза C_5A_3 нестабильна и вместо неё образуется $C_{12}A_7$;

- При использовании каолиновой руды в качестве компонента известняково-каолиновой шихты необходимо учитывать их химико-минералогический состав с помощью обобщённых критериев силикатного и ферритного модулей, определяющих

стехиометрию фазообразования и способствующих формированию требуемых характеристик спёка;

- Ведущими характеристиками процесса спекания известняково-каолиновой шихты, определяющими качество спёка, помимо химико-минералогического состава шихты, являются крупность помола материалов, степень гомогенизации смеси, температура и продолжительность спекания, скорость нагрева шихты и охлаждения спёка;

- Необходимым условием эффективного разделения кремнезёма и алюминатов щелочных металлов в процессе выщелачивания спёка, является направленное формирование устойчивой к разложению структуры γ - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, при спекании известняково-каолиновой шихты;

- Содержание щелочных и других примесных оксидов (Na_2O , K_2O , MgO , Fe_2O_3 , P_2O_5 , Cr_2O_3 , BaO , MnO_2 , Cr_2O_3 , B_2O_3) в известняково-каолиновой смеси должно поддерживаться на более низком уровне, чтобы не оказывать негативного влияния на процесс саморассыпания путем стабилизации фазового превращения $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ из β - в γ -модификацию;

- Каолиновые руды характеризуются высокой химической и термической стабильностью, поэтому для повышения процента извлечения оксида алюминия рекомендуется использовать различные способы активации для повышения его активности;

- Основным механизмом термической активации каолиновой руды является процесс дегидроксилирования, который приводит к образованию более аморфных фаз, легко растворимых в разбавленных растворах;

- Использование различных флюсов в небольших количествах положительно влияет на термохимическую активацию полученных спеков, но в то же время препятствует проведению процесса саморассыпания;

- Отсутствие сведений о показателях спекания известняково-каолиновой шихты с добавками угольные материалы вызывает необходимость проведения экспериментальных исследований для отработки технологического режима процесса.

ГЛАВА 3 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ. ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА И ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ ВСКРЫТИИ КАОЛИНОВОГО СЫРЬЯ СПОСОБОМ СПЕКАНИЯ С ИЗВЕСТНЯКОМ

Экспериментальное исследование спекания известняково-каолиновых шихт выполнялось в лабораторном масштабе с использованием технологического и аналитического оборудования Горного университета, в том числе приобретённого при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках проекта «Национальный исследовательский университет» № 18-19-00577 от 26.04.2018. В ходе экспериментального изучения сырьевых материалов и процессов их переработки были использованы известные стандартные и отраслевые методики, адаптированные к задачам конкретного исследования.

3.1 Методика проведения экспериментальных исследований

Из заводской практики глиноземного производства и ранее выполненных исследований хорошо известно, что в процессе приготовления и последующего спекания шихты существенное значение имеет ее крупность, однородность состава, величина известкового и каустического модулей. На величину этих параметров оказывает влияние природа и структура алюмосиликатов, химический состав, а также ферритный, силикатный и щелочной модули известняково-каолиновых шихт. Известно, что при повышении силикатного модуля температура спекообразования возрастает, а повышение ферритного модуля способствует ее снижению.

В качестве основных компонентов для приготовления шихты использовались образцы каолиновых руд из трех месторождений в разных регионах мира, включая Трошковское (Иркутская область), Боровичскую группу (Новгородская область) и Вади-Калабшу (Вади-Калабша, Арабская Республика Египет), а также проба известняка Пикалевского месторождения в Ленинградской области.

Физическое моделирование операций приготовления известняково-каолиновой шихты, её спекания, выщелачивания спёка, фильтрации и промывки каолинового шлама, а также технологического и аналитического контроля выполнялось в соответствии с обобщённой технологической схемой представленной на рисунке 3.1.



Рисунок 3.1 - Обобщённая технологическая схема исследования процесса спекания известняково-каолиновой шихты

Перед приговлением шихты для спекания средняя проба каолина отбиралась методом квартования, приведённым на рисунке 3.2 по ГОСТ 8735–88. Для квартования пробы (после ее перемешивания) конус материала разравнивают и делят взаимно перпендикулярными линиями, проходящими через центр, на четыре части. Две любые противоположные четверти берут в пробу. Последовательным квартованием сокращают пробу в два, четыре раза и т.д. Далее определялся химический, вещественный и гранулометрический состав пробы каолина, а также проводился дифференциально-термический анализ.



Рисунок 3.2 - Отбор пробы каолина методом квартования

3.2 Исследование химико-минералогического состава каолиновой руды

Химический состав каолиновой руды и известняка определяли методом рентгеновской флуоресценции (XRF) с использованием последовательного рентгенофлуоресцентного спектрометра (XRF-1800, 40 кВ, 90 мА, США) фирмы «Shimadzu», расположенный в ЦКП Горного университета (рисунок 3.3). Этот же метод и приборная база были использованы для установления химического состава технологических продуктов.



Рисунок 3.3 - Порошковый Рентгенофлуоресцентный анализатор XRF-1800 фирмы «Shimadzu»

В таблице 3.1 приведены результаты химического анализа каолиновой руды трех месторождений из разных регионов мира - Трошковского (Иркутская обл.), Боровичской группы (Новгородская обл.) и Вадии Калабша (Wadi Kalabsha, Египет). Графа «Прочие» включает массовую долю P_2O_5 , SO_3 и малых примесей V_2O_5 , Cr_2O_3 , MnO , установленных в размере 0,01–0,02 % для пробы Трошковского месторождения. Потери при прокаливании (П.П.П.) определялись по ГОСТ 2642.2-86 и включают в себя суммарную потерю массы образца при температуре прокалки $1000 \pm 50^\circ C$.

Таблица 3.1 - Химический состав каолиновых руд разных регионов мира

Месторождение, марка каолина	Массовая доля компонентов (в пересчете на оксиды), %									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Прочие	П.П.П.
Трошковское	52,2	31,9	1,40	0,58	0,59	0,53	0,15	0,15	0,13	13,00
Вади Калабша	48,69	31,17	2,21	3,90	0,26	0,13	0,23	0,09	0,86	12,47
Боровичская группа										
БЛКП2	55,19	34,74	2,80	4,27	0,39	0,76	0,36	1,20	0,30	12,60
БЛКПС1	46,77	33,74	1,65	3,22	0,17	0,37	0,44	0,41	0,31	12,91
БЛКПС2	48,61	33,74	1,61	3,20	0,16	0,34	0,22	0,43	0,51	11,80
БЛКПС3	50,31	32,87	1,59	3,18	0,15	0,36	0,25	0,39	0,12	10,76
БЛКПС.ЗБ	53,12	31,94	1,53	3,12	0,12	0,34	0,25	0,40	0,16	9,02

Образцы каолина состоят в основном из оксидов SiO₂ и Al₂O₃. Они содержат Al₂O₃ в диапазоне от 31,17 % до 34,73 %, и этот процент представляет собой значительный экономический интерес для извлечения глинозема из каолина по сравнению с бокситовыми и нефелиновыми рудами.

Проведенные аналитические исследования показывают, что независимо от региона образования и залегания каолиновые руды обладают однотипным химико-минеральным составом с достаточно постоянным содержанием основных химических элементов и минералов. Установленная суммарная массовая доля щелочных компонентов для проб каолина месторождений Трошковское и Вади Калабша (Wadi Kalabsha) находится на уровне 0,3–0,32 %, а максимальное ее значение 1,56 % в одной из проб Боровичской группы месторождений позволяют говорить о низком остаточном содержании первичных щелочных алюмосиликатов группы калий-натриевых полевых шпатов и высокой степени завершения геохимических процессов их каолинитизации. Содержание свободного кремнезема в каолините (в первом приближении) можно оценить, если считать, что весь Al₂O₃ находится в составе каолинита, а сам он отвечает теоретической стехиометрии Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O. Тогда массовая доля каолинита может быть оценена на уровне от 78,84% (для месторождения Вади Калабша (Wadi Kalabsha)) до 87,87 % (в пробе каолина марки БЛКП2). При этом массовая доля свободного кремнезема изменяется соответственно от 12,01 % до 14,32 %. Последняя величина является, безусловно, завышенной вследствие того, что не учитывается массовая доля щелочных алюмосиликатов, которая достигает максимума в пробе БЛКП2 и с учетом стехиометрии Na₂O·Al₂O₃·6SiO₂ и K₂O·Al₂O₃·6SiO₂ может быть оценена на уровне 10,14 % при массовой доле SiO₂ 6,69 % в их составе. Эти характеристики сырья имеют первостепенное значение для выбора оптимального технологического процесса, так как определяют теоретический выход глинозема, расход реагентов на ключевых технологических операциях и

количество шлама, подлежащее дополнительной переработке, что должно максимально отвечать возможностям и интересам соответствующего региона.

Результаты химического анализа Пикалёвского известняка были получены путём рентгеновской флуоресценции (XRF) и представлены в таблице 3.2. Исследуемая известняковая руда состоит в основном из оксида CaO и потерь при прокаливании, составляющих 43,72 %.

Таблица 3.2 - Химический состав пикалёвской известняковой руды

Оксиды	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	П.П.П.
%	2,01	0,41	0,56	0,58	53,3	43,72

Фазовый состав исходных материалов и продуктов, полученных после спекания и выщелачивания, определяли методом рентгеновской дифракции (XRD) на дифрактометре Bruker D8 и Simens 7000 (США) с Cu K α -излучением (40 кВ, 30 мА, $\lambda = 0,15406$ нм), внешний вид которого показан на рисунке 3.4. Данное оборудование расположено в ЦКП Горного университета.



Рисунок 3.4 - Дифрактометр XRD-7000 фирмы «Shimadzu»

Результаты рентгенофазового анализа образцов каолиновых руд приведены на рисунке 3.5. Они позволяют идентифицировать в качестве основных фаз каолинит (Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O) и кварц (SiO₂).

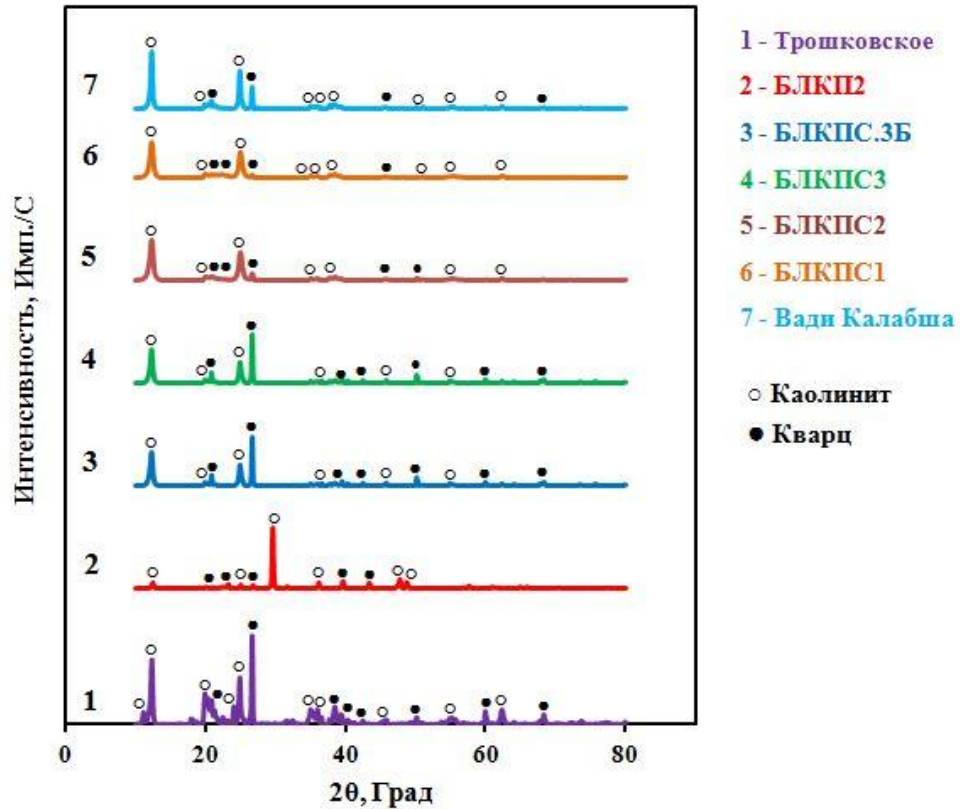


Рисунок 3.5 - Результаты рентгенофазового анализа проб каолиновых руд

Измельчение проб осуществлялось с помощью виброистирателя, внешний вид которого представлен на рисунке 3.6. Время измельчения для каолиновых проб составляло 1,5 минуты, для известняка 3 минуты, что обеспечивало получение продуктов с остатком на сите 90 мкм не более 12 % без заметного переизмельчения материалов.



Рисунок 3.6 - Лабораторный виброистиратель системы «Механобр»

Определение размера частиц и их распределения по крупности выполняли на лазерном анализаторе частиц Microsizer 201С (рисунок 3.7) с диапазоном измерения линейных размеров от 0,2 до 600 мкм.



Рисунок 3.7 - Лазерный анализатор частиц Microsizer 201С

На Рисунке 3.8 приведён гранулометрический состав исследуемого образца каолина Трошковского месторождения в Иркутской области. Показано, что образец каолина имеет средний размер частиц D_{50} (равный 50% от общего количества частиц) и D_{90} около 6,9 и 58,2 мкм соответственно, как показано в таблице 3.3.

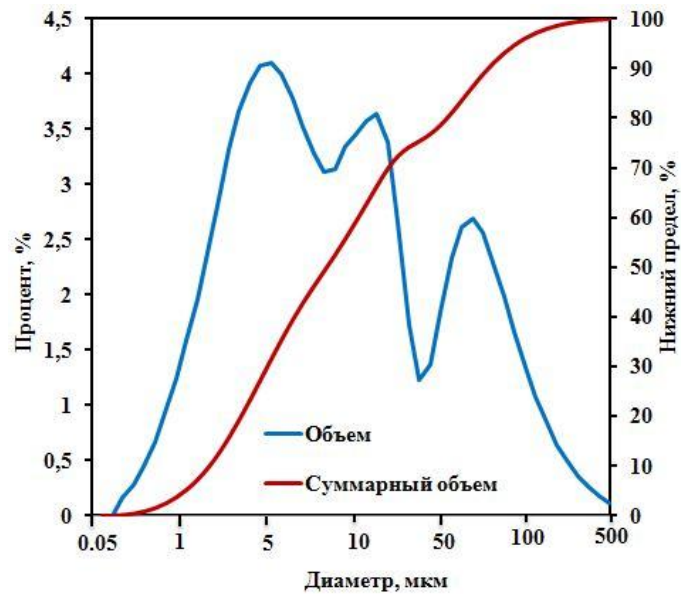


Рисунок 3.8 - Гранулометрический состав каолиновой руды Трошковского месторождения

Таблица 3.3 - Соответствие размеров частиц заданным значениям весовых долей для каолиновой руды Трошковского месторождения

Весовая доля, %	50	80	90	100
Размер частиц, мкм	6,9	33,2	58,2	262,4

Гранулометрический состав играет ключевую роль в пирометаллургических процессах, так как он повышает скорость взаимодействия между минеральными компонентами сырья при его спекании. Каолин считается мягким и очень хрупким сырьем, по сравнению с другим неглинистым твердыми минералами, из которого можно легко получать порошки с малыми средними размерами (например, D_{50} обычно в диапазоне 1-10 мкм). Полученные результаты (рисунок 3.8) подтверждают эту информацию, так как D_{50} исследуемых образцов состоит из мелкодисперсных фракций (6,9 мкм) и рассматривается как высокоэкономичный и энергоэффективный материал для процессов извлечения алюминия [67, 191].

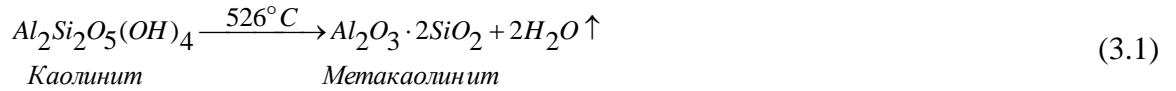
Температуры фазовых превращений и величины тепловых эффектов при термообработке известняково-каолинистых шихт определяли методом совмещенного термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборной базе термоанализатора SDT Q600 (США) в атмосфере воздуха, при скорости нагрева образцов 20°C/мин до температуры 1300°C (рисунок 3.9).



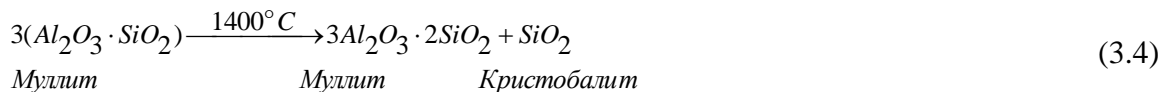
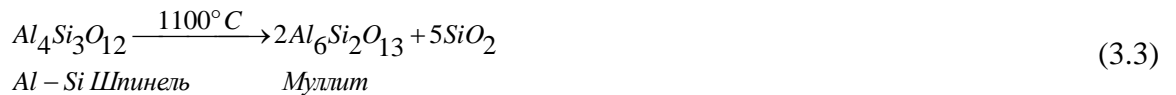
Рисунок 3.9 - Совмещенный дифференциально-термический (ДСК) и термовесовой (ТГА) термоанализатор SDT Q600

На рисунке 3.10А показаны результаты ТГА и ДСК анализов образца исходного каолина трошковского месторождения. Кривая ТГА показала две области потери веса, первая область обычно появлялась ниже 200°C, а вторая - выше 450°C. На кривой ДСК первый эндотермический пик появился при 111,20°C, что соответствует первой области ТГА (потеря массы 2,67 %), и рассматривается как показатель начальной энтальпии десорбции воды. При этом второй эндотермический пик ДСК появился при 526,53°C, что соответствует второй области (потеря массы 8,81 %), что является показателем энтальпии дегидроксилирования каолинита. Процесс дегидроксилирования привел к превращению каолинита в аморфную фазу метакаолинита ($Al_2Si_2O_7$) (уравнение 3.1), который является

более активным и упрощает извлечение глинозема в процессе выщелачивания с использованием кислых или щелочных химических реагентов [61].



Резкий экзотермический пик ДСК, возникший при 981,16°C, был обусловлен фазовым превращением метакаолинита в шпинель Al-Si (и/или смесь γ -оксида алюминия, аморфного кремнезема и муллита) в соответствии с уравнениями 3.2-3.4. Этот наблюдаемый тепловой эффект ДСК также соответствовал общей потере веса на 11,97 % на кривой ТГА (рисунок 3.10А) при 1300°C [202].



Кривые ТГА и ДСК каолин-известняковой шихты показаны на рисунке 3.10Б. На кривой ТГА было три области четко определенных потерь веса: первая область появилась при температуре ниже 200°C, вторая область появилась выше 450°C и третья область появилась в диапазоне 650°C- 850°C. На кривой ДСК первый эндотермический пик появился при температуре 111,20°C, что соответствует первой области, которая является показателем начальной энтальпии десорбции воды. Второй эндотермический пик ДСК появился при 507,51°C, что соответствует второй области ТГА (потеря массы 3,27 %), которая является показателем энтальпии дегидроксилирования каолинита (структурного удаления воды). Третий эндотермический пик ДСК появился при температуре 844,43°C, что соответствует третьей области ТГА (потеря массы 29,69 %), являющейся показателем полного разложения известняка в смеси, согласно уравнению 3.5.



Несмотря на то, что CaCO₃ часто полностью разлагается при 900°C, данные ДСК показали, что существующий в исследуемой смеси каолинит действовал в качестве флюсующего агента за счет снижения температурного предела полного разложения CaCO₃ в смеси. Также увеличивалась активность между этими компонентами в процессе спекания [178, 202]. Резкий экзотермический пик ДСК при 975,52°C появился из-за

фазового превращения метакаолинита в шпинель Al-Si (и/или смесь γ -оксида алюминия, аморфного кремнезема и муллита) с общей потерей массы 33,97 % на кривой ТГА (рисунок 3.10Б), полученной при 1300°C [95, 124, 202]. Кроме того, присутствие кальцита обусловило снижение температуры образования шпинели Al-Si (рисунок 3.10Б).

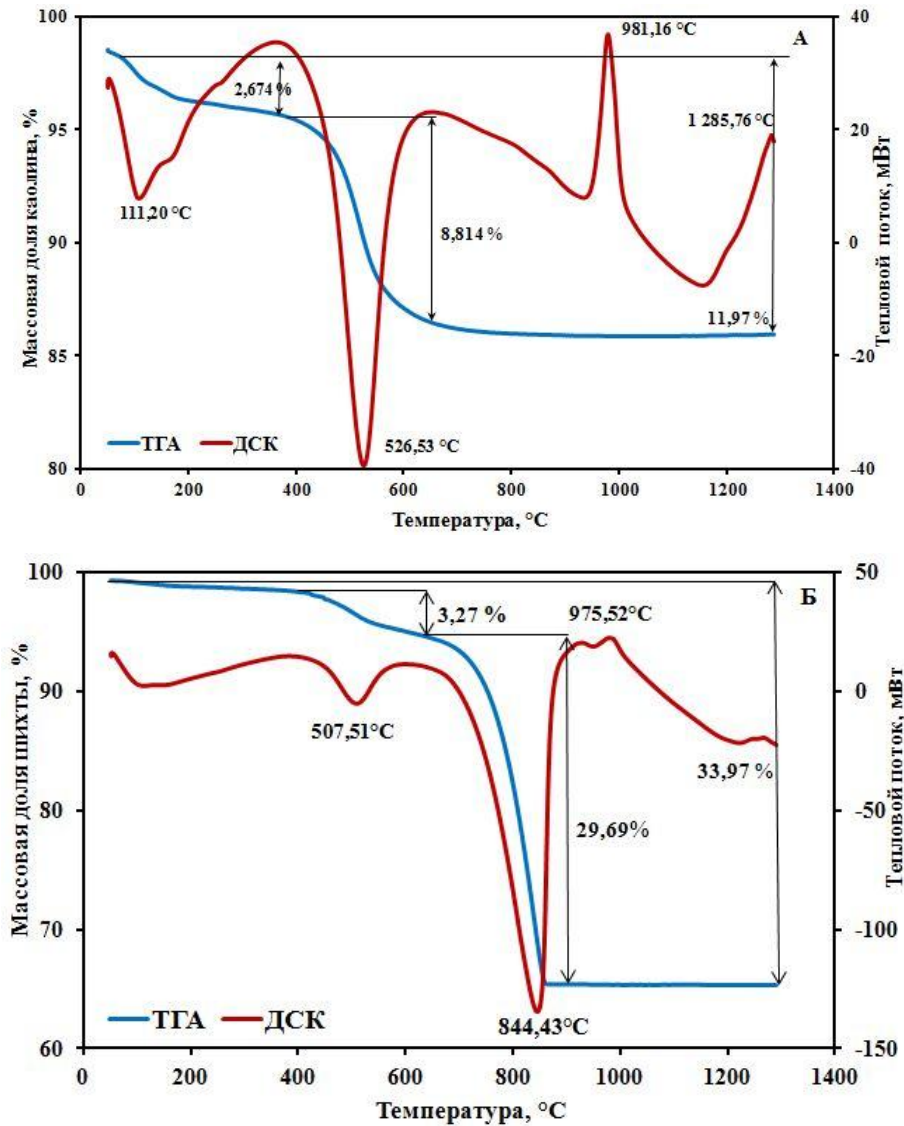


Рисунок 3.10 - Результаты совмещенного дифференциально-термического (ДСК) и термовесового (ТГА) анализа (А) образца каолина Трошковского месторождения; (Б) известняково-каолиновой шихты

Результаты ТГА и ДСК анализов образцов исходного каолина из различных месторождений показаны на рисунке 3.11.

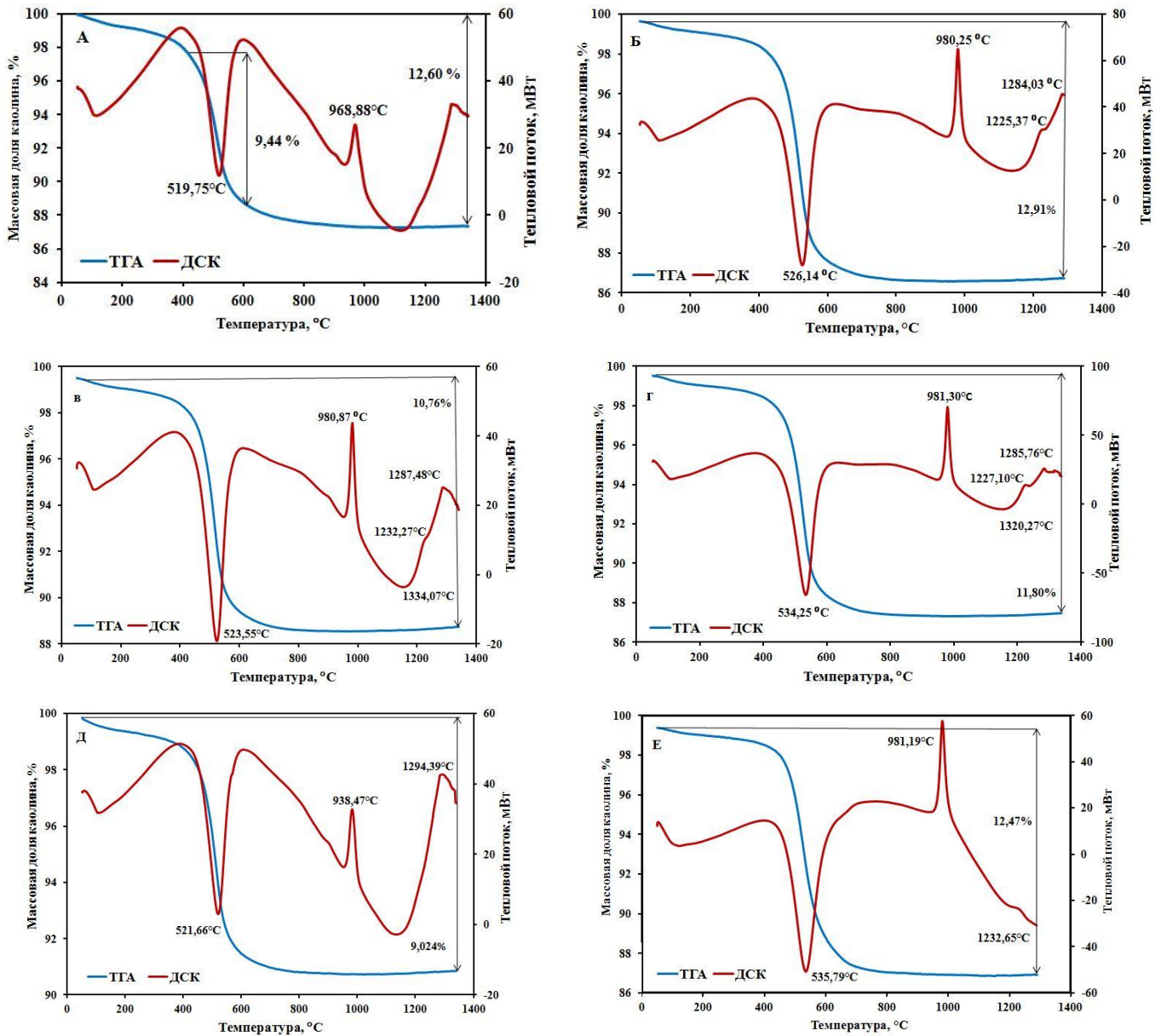


Рисунок 3.11 - Результаты совмещенного дифференциально-термического (ДСК) и термовесового (ТГА) анализа образцов исходного каолина из различных месторождений: (А) БЛКП2; (Б) БЛКПС; (С) БЛКПС2; (Д) БЛКПС3; (Г) БЛКПС.3Б; (Е) Вади-Калабша (Арабская Республика Египет)

Анализ полученных результатов показывает наличие связи с предыдущими образцами. Так, второй эндотермический пик ДСК появился в интервале температур 519,75-535,79°C, что соответствует второй области ТГА, являющейся показателем энтальпии дегидроксилирования каолинита. Кроме того, наблюдается резкий экзотермический пик в диапазоне 938,47-981,30°C, обусловленный фазовым превращением метакаолинита в Al-Si шпинель (и/или смесь γ -глинозема, аморфного кремнезема и муллита).

С целью определения вещественного состава, оценки распределения элементов по объему представленных частиц в зависимости от крупности, был проведен анализ: каолиновых руд, слёка и каолинового шлама, методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Указанные методы относятся к локальным методам исследования и позволяют получить качественную и количественную информацию не только об исследуемом материале в целом, но и о составе его отдельных структурных составляющих размером от первых микрон. При этом необходимо добавить, что для объектов меньшей крупности (от долей микрон) возможно проведение надежной качественной оценки состава этими же методами [18, 19, 116].

Методы РЭМ и РСМА основаны на облучении поверхности твердого образца высокоэнергетичным тонко сфокусированным пучком электронов [25]. В результате взаимодействия электронного пучка с материалом в его объеме генерируется излучение различной природы: вторичные электроны, отраженные электроны, характеристическое рентгеновское излучение и ряд прочих [20,107].

Детектирование сигнала РЭМ дает возможность диагностировать составляющие пробы по среднему атомному номеру с чувствительностью от 0,1 среднего атомного номера, что позволяет провести надежную качественную оценку фазового состава исследуемого образца. Пространственное разрешение в сигнале РЭМ составляет около 0,2–0,3 мкм [6]. Все приведенные иллюстрации представляют собой изображения участков образца в сигнале РЭМ. Детектирование характеристического рентгеновского излучения позволяет качественно и количественно исследовать химический состав определенной области образца. Минимальные размеры области, из которой выходит характеристическое рентгеновское излучение, определяют такую важнейшую характеристику как локальность исследования [5]. В зависимости от конкретных настроек оборудования и состава исследуемого материала локальность варьируется, но в подавляющем большинстве случаев составляет 2-5 мкм. Отдельно отметим, что детектирование элементов возможно начиная с Ве. Чувствительность метода (при работе с детектором EDS) составляет порядка 0,1% масс. (в зависимости от особенностей исследуемого образца и конкретных настроек оборудования) [21,49].

Исследование микроструктуры выполнено на растровом электронном микроскопе Tescan TS 5130MM оснащенном энергодисперсионным детектором x-ray (производство Oxford Instruments, активная площадь кристалла – 50 мм²) с системой микроанализа «INCA Energy» и YAG - кристаллом в качестве детектора отраженных электронов (рисунок 3.12). Для изготовления полированных аншлифов исследуемые образцы

смешивались с пластмассой холодного твердения и пропитывались растворителем. Углеродная пленка для создания необходимой электропроводности наносилась на поверхность образца на установке для напыления «Emitech К 400» (рисунок 3.13).



Рисунок 3.12 - Растровый электронный микроскоп Tescan TS5130MM



Рисунок 3.13 - Установка для напыления «Emitech К 400»

Состав известняково-каолиновой шихты подбирали в расчете на формирование фазового состава спека, обеспечивающего максимальное извлечение оксида алюминия, при следующих молярных соотношениях компонентов в исходной шихте [33, 48, 60]: $\text{CaO/SiO} = 2,0$; $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3 = 1,8$ и $\text{CaO/Fe}_2\text{O}_3 = 1,0$ (рисунок 3.14) [172].

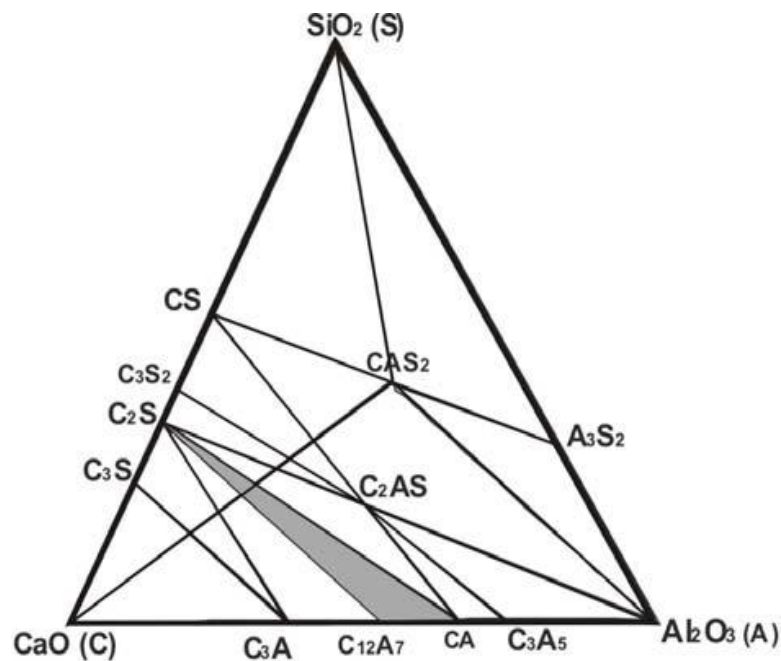


Рисунок. 3.14 - Диаграмма состояния системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Этим соотношениям соответствует двухкомпонентная известняково-каолиновая шихта с дозировкой 265,8 г известняка на 100 г каолиновой руды при использовании материалов указанных месторождений. Углеродистые материалы не зависимо от их

природы добавляли в шихту в количестве от 1 до 4 %. Все компоненты шихты измельчали до крупности ≤ 74 мкм и затем ее состав усредняли в барабанном смесителе в течение 4 ч (рисунок. 3.15).



Рисунок. 3.15 - Барабанный смеситель для приготовления шихты

Шихту усредненного состава брикетировали на гидравлическом прессе «LabTools» с использованием пресс-формы диаметром 30 мм и высотой 30 мм при давлении 2,5- 5 МПа (рисунок. 3.16). Эти условия, обоснованы в экспериментальной части данной работы, являются предпочтительными для проведения процесса спекания в лабораторных условиях, обеспечивая равномерную теплопередачу, достаточную прочность брикетов и условия спекообразования [94].



Рисунок. 3.16 - Лабораторный гидравлический пресс ПЛГ-20

Спекание брикетированных шихт выполняли в высокотемпературных камерных печах ПВК-1,6-5 (ТЕПЛОПРИБОР) и ЛНТ08/17 (Nabertherm) в режиме нагрева со скоростью 10°C/мин до температуры изотермической выдержки продолжительностью 1 ч в диапазоне от 800°C до 1400°C (рисунок 3.17).

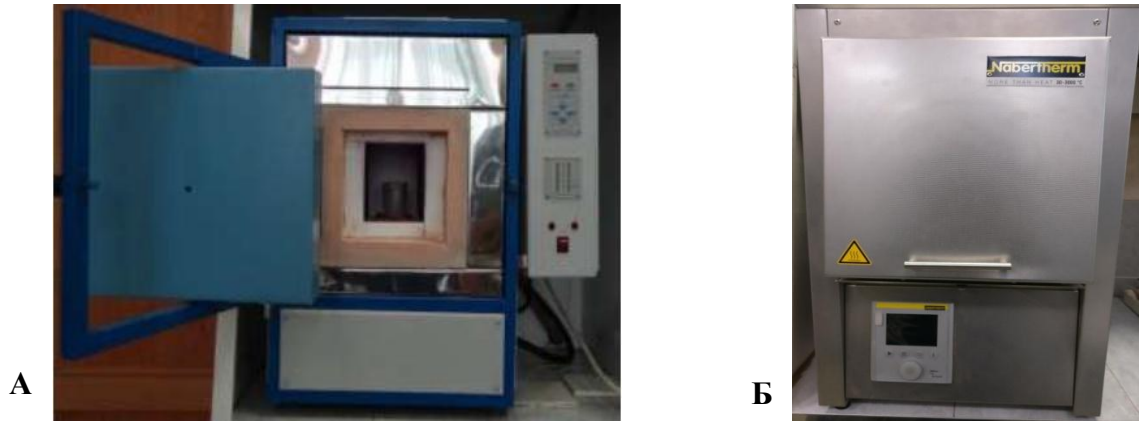
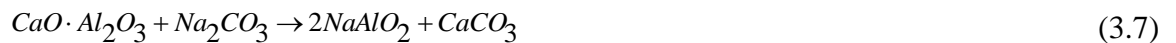
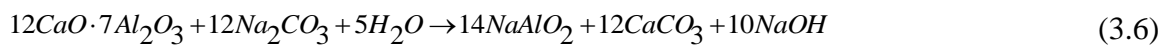


Рисунок 3.17 - А) Высокотемпературная муфельная электропечь; Б) электропечь LHT08/17 (Nabertherm)

По окончании выдержки, спеки охлаждали до комнатной температуры в закрытом печном пространстве с последующим хранением образцов без доступа воздуха и исследованием фазового, химического и фракционного состава, а также технологическим опробованием по величине химического извлечения Al_2O_3 в раствор. Полученные спеки подвергали выщелачиванию, согласно уравнениям 3.6 и 3.7.



Выщелачивание спеков выполняли в однотипных условиях с использованием реакторной системы параллельного синтеза Auto-Mate II HEL, Великобритания (рисунок 3.18).



Рисунок 3.18 - Реакторная система параллельного синтеза Auto-Mate II

Данная система оснащена четырьмя стальными реакторами рабочим объемом 500 мл. Герметичность реакторов обеспечивается крышками из тефлона, с шестью гнездами

для вставки термопары, универсального рН-электрода и т.д. Реакторная система может использоваться для осуществления процесса выщелачивания в параллельном режиме. Объем жидкого раствора в реакторе поддерживался постоянным в условиях атмосферного давления путем подключения обратных холодильников для возврата конденсата в реактор.

Конденсация паров происходит в условиях постоянного потока охлаждающей воды. Перемешивание осуществляется мешалкой с магнитным приводом в рабочей зоне каждого реактора. Скорость вращения мешалки варьируется от 250 до 1500 об/мин. Контроль температуры осуществляется датчиками, установленными в реакционной сфере и в рубашке каждого реактора. Для поддержания температуры в заданном диапазоне каждая термостатическая ячейка снабжена независимым нагревательным элементом, а охлаждение осуществляется путем подачи хладагента. Диапазон рабочих температур системы составляет от 20°C до 160°C. Скорость нагрева и охлаждения может быть независимо установлена для каждой рабочей зоны в диапазоне от 0,02 до 5°C/мин. Система обеспечивает максимальную разницу температур между реакторами в 100°C. Температура измеряется и поддерживается с точностью до $\pm 0.1^\circ\text{C}$.

Для выщелачивания использовали содовые растворы с концентрацией Na_2CO_3 120 или 70,2 г/л в пересчете на Na_2O , которые вводили до достижения Ж:Т = 5:1, а сам процесс выщелачивания проводили при температуре 70°C в течение 15 мин, в режиме постоянного перемешивания пульпы при скорости вращения мешалки 600 об/мин [48]. Пульпу фильтровали при помощи вакуумного насоса, а осадок промывали на фильтре горячей дистиллированной водой, с его последующей сушкой при температуре 105°C. Таким образом, экспериментальные исследования проводили с использованием хорошо известной и отработанной отраслевой методики, применяемой для оценки показателей химического извлечения компонентов алюминийсодержащего сырья, которая была адаптирована для переработки каолиновых руд [48, 94]. Химическое извлечение оксида алюминия в раствор ($\varepsilon\text{Al}_2\text{O}_3$) оценивали по результатам анализа твердых фаз, что позволяет выполнить расчет по формуле 3.8.

$$\varepsilon\text{Al}_2\text{O}_3 = [m_{\text{СП}}(\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{СП}}) - m_{\text{Ш}}(\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{Ш}})] / m_{\text{СП}}(\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{СП}}), \% \quad (3.8)$$

где $m_{\text{СП}}$ и $m_{\text{Ш}}$ — соответственно массы пробы спека и шлама после выщелачивания; (Al_2O_3 СП) и (Al_2O_3 Ш) - соответственно результаты анализа пробы спека и шлама методом XRF на содержание алюминия.

Из предварительных исследований было отмечено, что эффективность процесса саморассыпания в основном зависит от химического состава шихты и стехиометрического

расчета. В случае использования известняка меньше стехиометрического количества процесс саморассыпания не проявлялся и отмечалось образование очень твердой стекловидной фазы из-за недостаточного количества известняка в шихте, как показано на рисунке 3.19.



Рисунок 3.19 - Брикеты известняково-каолиновой шихты до и после спекания при температуре 1360°C с добавлением известняка менее стехиометрического количества

Процесс саморассыпания был наглядно получен (рисунок 3.20) при добавлении следующих масс известняка «1» - 234,2 г; «2» - 265,8 г на 100 г каолина, как показано на рисунке 3.20. Далее во всех опытах шихту для спекания готовили из расчета: 265,8 г известняка + 100 г каолина, так как это дает наибольший процент извлечения оксида алюминия.



Рисунок 3.20 - Полученные саморассыпающиеся спеки при температуре 1360°C где, масс известняка 1) 234,2 г; 2) 265,8 г

Одной из важнейших характеристик процесса спекания при переработке каолиновой руды является проведение процесса саморассыпания, что делает его более экономичным, по сравнению с используемыми способами при переработке бокситовой руды. Также в случае применения операции спекания, при переработке нефелиновых руд,

процесс саморассыпания не осуществляется, как показано на рисунке 3.21. Это происходит из-за высокого содержания щелочей, препятствующих проявлению данного эффекта в соответствии с ранее рассмотренными теоретическими аспектами данного явления.



Рисунок 3.21 - Известняково-нефелиновая шихта после спекания

Исследование давления брикетирования на эффективность процесса саморассыпания

Давление брикетирования оказывает заметное влияние на извлечение оксида алюминия из известняково-каолиновой шихты, что отмечается при брикетировании шихты под давлением в диапазоне от 2,5 до 5 МПа. В тоже время отмечается незначительное влияние давления брикетирования на гранулометрический состав полученного спека, как показано на рисунке 3.22.



Рисунок 3.22 - Известняково-каолиновая шихта после спекания при различных давлениях брикетирования

Исследование влияния температурного режима спекания известняково-каолиновой шихты на процесс саморассыпания спёка и извлечение оксида алюминия

Другим, наиболее предпочтительным фактором, влияющим на извлечение глинозёма, был выбран температурный режим спекания. В ходе определения влияния температуры спекания на качество спёка (его саморассыпаемость) и полноту фазовых превращений, были выбраны следующие температуры для проведения подробного исследования: 800, 1000, 1200, 1360, 1400°C. Брикетты массой 20 г, полученные при давлении в 5 МПа, спекали при данных температурах. Качество саморассыпания изменяется в зависимости от условий спекания от плохого до хорошего. При температурах 800, 1000, 1200°C саморассыпания спёков не произошло, как показано на рисунке 3.23.

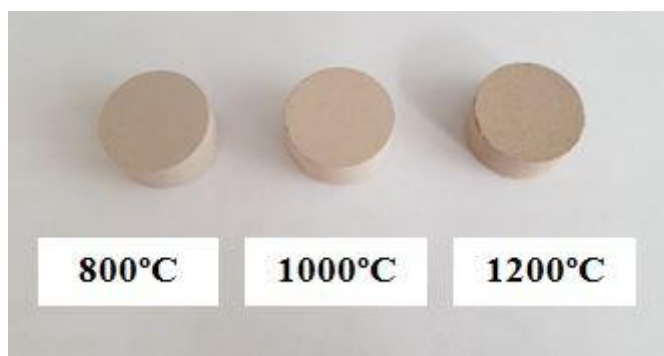


Рисунок 3.23 - Спёки, полученные при температурах 800,1000,1200°C

При 800°C изменений в брикетах не было, но при 1000 и 1200°C изменялся цвет брикетов и возникали небольшие трещины на их поверхности, как показано на рисунке 3.24.



Рисунок 3.24 - Спёки, полученные при температурах 1000°C и 1200°C

Наилучшие результаты обеспечивает спекание шихты при температуре 1300 – 1400°C, как показано на рисунке 3.25.

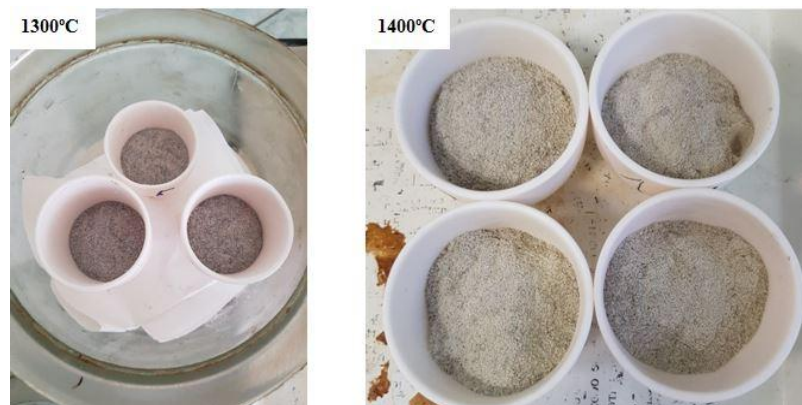


Рисунок 3.25 – Спёки, полученные при температурах спекания 1300°C и 1400°C

Методика отработка предпочтительного режима процесса выщелачивания известняково-каолинового спека

Исследование параметров и показателей процесса выщелачивания проводилось с использованием метода математического планирования эксперимента и выбором технологически значимых факторов, их нулевого уровня и интервалов варьирования по результатам ранее выполненных исследований [94], в том числе:

- X_1 - концентрация содового раствора по содержанию Na_2CO_3 , $X_1 = 120 \pm 20$ г/л;
- X_2 - температура выщелачивания, $X_2 = 70 \pm 20$ °С;
- X_3 - отношение массы жидкого к массе твёрдого в пульпе (Ж:Т), $X_3 = 5 \pm 2$ кг/кг,

как представлено в таблице 3.4.

Таблица 3.4 - Основные технологически значимые факторы эксперимента и интервалы их варьирования

Факторы эксперимента	Интервалы варьирования			
	обозначение	-1	0	1
Содержание твёрдого в пульпе	X_1	3	5	7
Температура выщелачивания, °С	X_2	50	70	90
Концентрация содового раствора по Na_2CO_3 г/л	X_3	100	120	140

В рамках реализации полного факторного эксперимента это позволяет установить зависимость величины извлечения оксида алюминия от параметров ведения технологического процесса, а также дать оценку значимости факторов при минимальном количестве опытов, таблица 3.5. С учётом заведомо нелинейной связи показателей выщелачивания и продолжительности процесса, матрица планирования была реализована для времени выщелачивания 5, 15 и 25 минут, что создаёт необходимые предпосылки для построения многофакторной математической модели относительно выбранного параметра – извлечение оксида алюминия в раствор ($\epsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3}$).

Таблица 3.5 - Матрица планирования полного факторного эксперимента и показатели ее реализации

№ опыта	Факторы			Реализация матрицы планирования (извлечение глинозема в раствор, %)		
	X ₁	X ₂	X ₃	5 мин.	15 мин.	25 мин.
1	+	+	+	58,3	69,2	65,3
2	-	+	+	56,4	76,6	74,3
3	+	-	+	77,5	77,0	62,2
4	-	-	+	75,2	77,4	54,7
5	+	+	-	75,8	73,1	76,3
6	-	+	-	74,1	72,7	72,9
7	+	-	-	66,6	73,4	79,5
8	-	-	-	74,3	68,8	77,5
9,10,11	0	0	0	74,2	77,7	73,8

Результаты реализации матрицы планирования статистически обрабатывались с использованием программного продукта «Design Expert» (версия 7,1,5, STAT-EASE Inc, Миннеаполис, США) для подтверждения адекватности полученной математической модели и оценки значимости выбранных технологических факторов.

Исследование влияние силикатного модуля и добавки угля на спекание известняково-каолиновой шихты

Влияние силикатного модуля исходного сырья на процент извлечения глинозема было исследовано с использованием каолиновой руды с различным химическим составом. В таблице 3.6 приведены данные расчёта силикатного модуля каолиновых руд и массы углеродсодержащей добавки.

Таблица 3.6 - Расчёт силикатного модуля каолиновых руд и массы углеродсодержащей добавки

Месторождение	SiO ₂	Al ₂ O ₃	силикатного модуля (vSiO ₂ /vAl ₂ O ₃)	Масса известняк	Масса углеродистой добавки
БЛКПС1	46,77	33,74	2,36	247,64	5,21
БЛКПС2	48,61	33,74	2,45	254,36	5,31
БЛКПС3	50,31	32,87	2,60	259,09	5,39
Вади Калабша	48,69	31,17	2,65	249,85	5,25
БЛКП2	55,19	34,74	2,70	282,42	5,74
Трошковское	52,2	31,9	2,78	265,8	5,49
БЛКПС.ЗБ	53,12	31,94	2,83	267,92	5,52

3.3 Оптимизация процесса спекания и объяснение механизма процесса выщелачивания

Влияние процесса спекания на дегидроксилирование известняково-каолиновой шихты

Процесс спекания известняково-каолиновой шихты приводит к удалению гидроксильных ионов, связанных в минерале каолинита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), разрушая его кристаллическую структуру и превращая в аморфную алюмосиликатную фазу ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), которая называется метаксаолинит [149]. Также в процессе спекания происходит разложение известняка на CaO и CO_2 . В процессе спекания протекает реакция дегидроксилирование шихты. Процесс дегидроксилирования сильно зависит от параметров нагрева (температура, скорость нагрева и время, скорость охлаждения в условиях окружающей среды). Количественный критерий оценки влияния процесса спекания на степень дегидроксилирования известняково-каолиновой шихты был оценен с использованием уравнения (3.9) [160].

$$D_{\text{д}} = 1 - (M / M_{\text{max}}) \quad (3.9)$$

Где $D_{\text{д}}$ - степень дегидроксилирования, M - остаточная потеря массы образца, M_{max} - максимальная потеря массы, равная потерям при прокаливании (П.П.П.) известняково-каолиновой шихты. Влияние давления брикетирования на степень дегидроксилирования известняково-каолиновой шихты, спеченной при температуре 1360°C , показано на рисунке 3.26А. По полученным результатам $D_{\text{д}}$ уменьшается по мере увеличения давления брикетирования, что можно объяснить тем, что увеличение давления брикетирования мешает транспортировке образующегося водяного пара от внутреннего слоя брикетов к внешнему слою. Давление брикетирования оказывает незначительное влияние на $D_{\text{д}}$ известняково-каолиновой шихты, что показано на рисунке 3.26А.

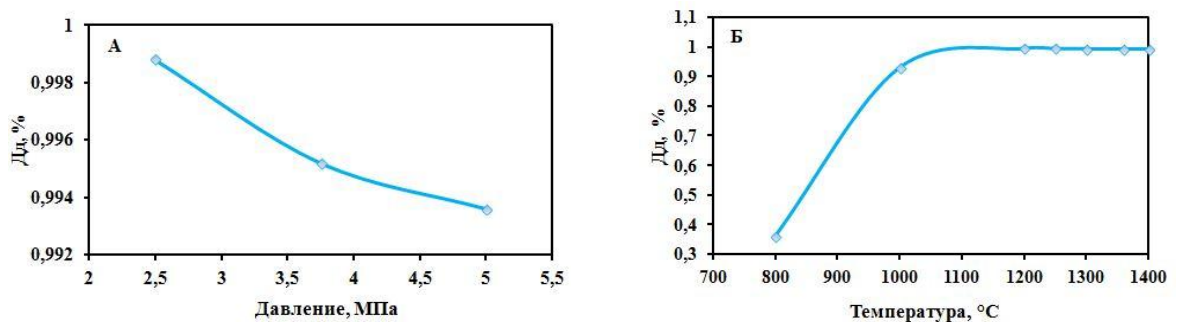


Рисунок 3.26 – Степень дегидроксилирования известняково-каолиновой шихты после процесса спекания при (А) различном давлении брикетирования и (Б) различных температурах спекания

Влияние температуры спекания на степень дегидроксилирования известняково-каолиновой шихты показано на рисунке 3.26Б. Значение D_d при 800°C невелико и составляет около 0,36, а затем увеличивается почти до единицы при 1000°C . После 1000°C D_d остается почти таким же, независимо от повышения температуры процесса спекания.

Влияние давления брикетирования на извлечение компонентов спека в раствор

Влияние давления брикетирования на степень извлечения оксида алюминия и оксида натрия показано в таблице 3.7.

Таблица 3.7- Влияние давления брикетирования на процент извлечения глинозема и оксида натрия

Температура спекания, $^\circ\text{C}$	$[\text{Na}_2\text{CO}_3]$, г/л	Ж:Т	Время, минут	Давления Брикетирования, МПа	Извлечение Al_2O_3 , %	Извлечение Na_2O , %
1360	120	5	30	2,5	78,9	96,7
				3,75	79,7	97
				5,0	82,3	98

Рисунок 3.27 отображает расчетные значения извлечения глинозема из всех образцов после спекания от давления брикетирования шихты.

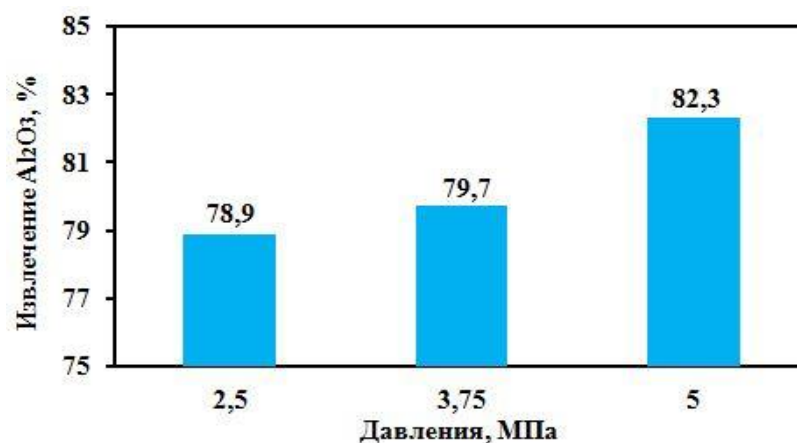


Рисунок 3.27- Зависимость извлечения Al_2O_3 из спека, полученного при 1360°C , от давления брикетирования

Давление брикетирования оказывает значительное влияние на извлечение глинозема из спека, подготовленного при различном давлении брикетирования (от 2,5 до 5 МПа). Было отмечено, что максимальное давление, которое может выдержать брикет, составляет 5 МПа, более высокое давление приводит к разрушению брикетов. Процент

извлечения глинозема в растворе увеличивается с увеличением давления брикетирования. Общее извлечение глинозема в растворе составило 78,9 % при 2,5 МПа, затем возросло до 82,3 % при 5 МПа. Давление брикетирования 5 МПа было выбрано в качестве наилучшего, поскольку оно обеспечивает максимальное извлечение глинозема. Увеличение извлечения оксида алюминия с увеличением давления брикетирования можно объяснить повышением плотности материала и взаимной реакции между каолином и известняком. Влияние давления брикетирования на извлечение Na_2O в растворе показано на рисунке 3.28. Извлечение Na_2O и Al_2O_3 в раствор увеличивается с увеличением давления брикетирования, так как эти оксиды находятся в виде NaAlO_2 . Важнейшим преимуществом этого метода является высокое извлечение Na_2O в раствор, который может быть повторно использован в обороте или производстве Na_2CO_3 . Высокое извлечение Na_2O в раствор приводит к его более низкому содержанию в шламе, что повышает долю использования полученного шлама в производстве портландцемента.

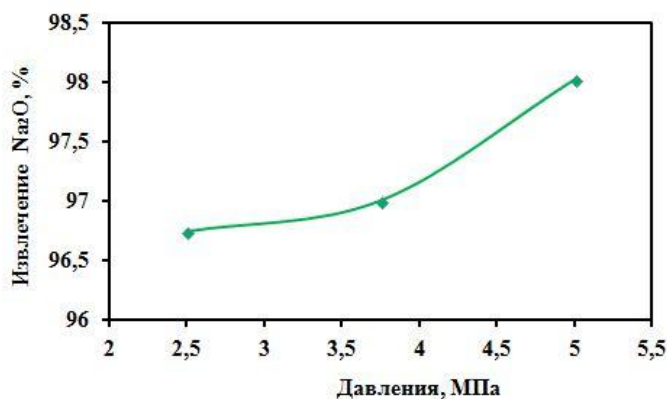


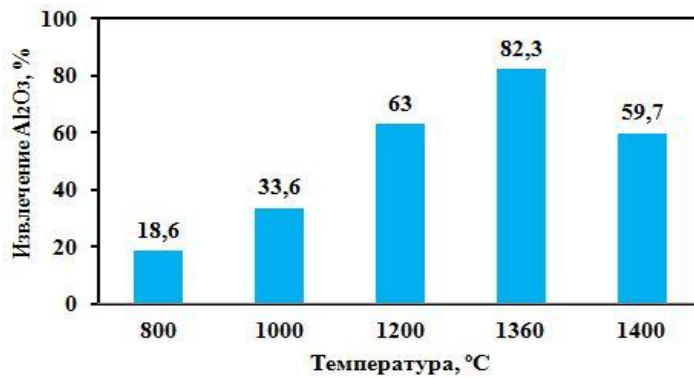
Рисунок 3.28 - Зависимость извлечения Na_2O из спека при температуре спекания 1360°C от давления брикетирования

Влияние температуры спекания на извлечение оксида алюминия

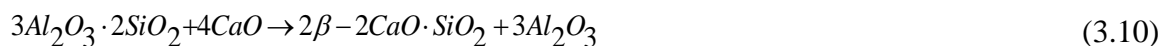
Температура спекания является важным фактором в процессе фазового превращения. От нее в значительной степени зависит процент извлечения глинозема. Это влияние было изучено для образцов известняково-каолиновой шихты, которые спекались при различных температурах ($800-1400^\circ\text{C}$). Влияние температуры спекания на процент извлечения глинозема приведено в таблице 3.8. Рисунок 3.29 отображает расчетные значения извлечения глинозема из всех спеченных образцов от температуры спекания.

Таблица 3.8- Влияние температуры спекания на процент извлечения глинозема

[Na ₂ CO ₃], г/л	Ж:Т	Время, минут	Давления Брикетирования, МПа	Температура спекания, °С	Извлечение Al ₂ O ₃ , %
120	5	30	5	800	18,6
				1000	33,6
				1200	63,0
				1360	82,3
				1400	59,7

Рисунок 3.29 - Зависимость извлечения Al₂O₃ от температуры спекания при давлении брикетирования 5 МПа

Было отмечено увеличение процента извлечения глинозема с увеличением температуры спекания в диапазоне 800-1360°С. Однако, процент извлечения глинозема снижается при повышении температуры спекания до 1400°С. По результатам, процент извлечения глинозема увеличился с 18,6 % (при 800°С) до 82,3 % (при 1360°С) и снизился до 59,7 % при 1400°С [93]. Поэтому спекание при температуре 1360°С является рациональным для образования в полученных спёках алюмината кальция (C₁₂A₇) с фазами силиката кальция (C₂S) по уравнениям (3.10 - 3.12).



Глинозем легко извлекается выщелачиванием из фазы C₁₂A₇ с использованием раствора карбоната натрия. Проведение спекания при температуре 800°С недостаточно для полного разложения карбоната кальция и образования фаз C₁₂A₇ и C₂S. В результате, при данной температуре образуются фазы Al₂SiO₅ и Ca₂Al₂SiO₇, которые являются

трудновскрываемыми. Снижение процента извлечения глинозема при 1400°C можно объяснить образованием термодинамически прочного и трудновскрываемого геленита и муллита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) [93, 158].

Влияние давления брикетирования на эффективность процесса саморассыпания

Рисунок 3.30А отображает гранулометрический анализ спеков, полученных при различном давлении брикетирования, и шламов, полученных в результате последующего выщелачивания спеков (рисунок 3.30Б).

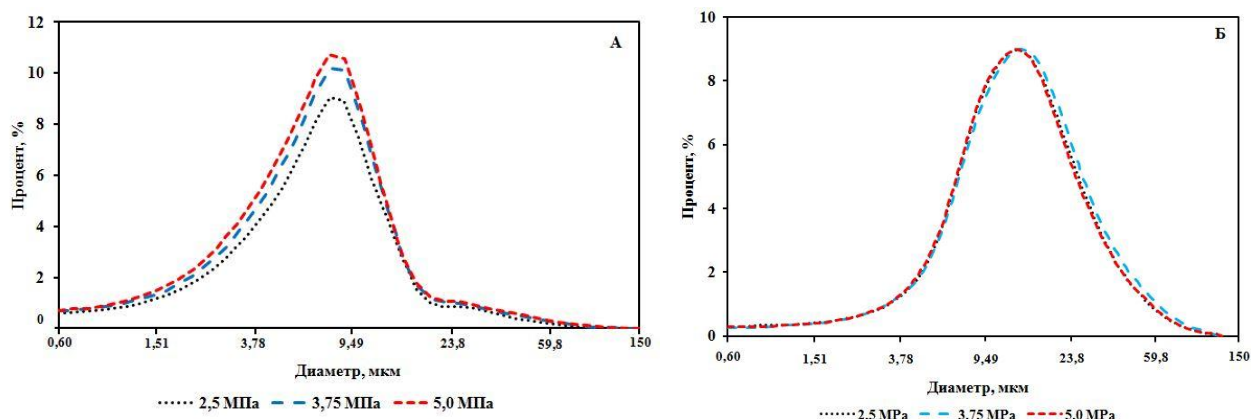


Рисунок 3.30 - Влияние давления брикетирования на размер частиц: (А) спеков, полученных при различном давлении брикетирования; (Б) шламов, полученных в результате последующего выщелачивания спеков

Давление брикетирования оказывает незначительное влияние на гранулометрический состав брикетов и, следовательно, полученные спеки практически одинаковы. В таблице 3.9 показано, что увеличение давления брикетирования положительно влияет на уменьшение размера частиц получаемых спеков, что объясняет увеличение процента извлечения глинозема. Давление брикетирования при 5 МПа обеспечивает наименьший размер частиц. Полученный спёк представлен частицами D_{50} (размер частиц, равный 50 % от общего количества частиц) 4,87 мкм и D_{80} (размер частиц, равный 80 % от общего количества частиц) 8,10 мкм, что соответствует максимальному проценту извлечения глинозема, как показано на рисунке 3.27. После процесса выщелачивания происходит укрупнение частиц шлама, за счет образования карбоната кальция на поверхности шлама (рисунок 3.30Б). Давление брикетирования 5 МПа было выбрано для дальнейших исследований, поскольку оно обеспечивает максимальное извлечение глинозема.

Таблица 3.9 - Гранулометрический состав спека и шлама при вскрытии известняково-каолиновой шихты в зависимости от давления брикетирования при постоянной температуре спекания 1360°C

Давления брикетирования, МПа		Размер частиц, мкм								
		10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%
2,5	спек	2,42	3,99	5,38	6,70	7,96	9,24	10,7	12,8	17,0
	шлам	5,78	8,56	10,7	12,8	15,2	17,9	21,4	26,6	36,4
3,75	спек	2,40	3,97	5,35	6,65	7,91	9,20	10,7	12,8	17,0
	шлам	5,92	8,78	11,0	13,3	15,8	18,7	22,4	28,0	38,7
5	спек	1,25	2,27	3,17	4,03	4,87	5,74	6,72	8,07	10,9
	шлам	5,75	8,48	10,6	12,7	15,0	17,7	21,1	26,4	36,4

Влияние температуры спекания на эффективность процесса саморассыпания

Проведенные исследования показали что, эффективность саморассыпания, размер частиц спеков и шламов существенно зависят от температуры спекания. Кроме того, температура играет значительную роль в полноте фазовых превращений. Спеченные брикеты не подвергались саморассыпанию при температурах 800-1200°C. При 800°C брикеты находились в стабильном состоянии, изменений не наблюдалось, в то время как при 1000°C и 1200°C наблюдались небольшие поверхностные трещины и изменение цвета. Процесс саморассыпания, при температурах от 1300°C до 1400°C, приводил к полному распаду спеченных брикетов на мелкие частицы. Эти результаты можно отнести к образованию фазы двухкальциевого силиката ($2CaO \cdot SiO_2$), при 1300-1400°C (уравнение (3.13)). Затем эта фаза претерпевала последовательную серию превращений из β -модификации в γ -модификацию при охлаждении спека (уравнение 3.14) [116, 144, 158, 168].



В результате описанных превращений, молярный объем спеченных брикетов увеличивался на 10% и брикет распадался на очень мелкие частицы [173]. Скорость выщелачивания глинозема обычно возрастает с уменьшением размера частиц полученного спека. Это связано с увеличением площади поверхности контакта с кислотным/щелочным раствором в процессе выщелачивания [113]. На рисунке 3.31А приведен гранулометрический состав спека, полученного в диапазоне температур 1300 -1400°C. Он показал, что средний размер частиц (D_{50}) порошка спека уменьшается с увеличением температуры спекания. На рисунке 3.31Б показан размер частиц шлама,

полученного после выщелачивания спека, полученного при спекании при температуре 1300-1400°C.

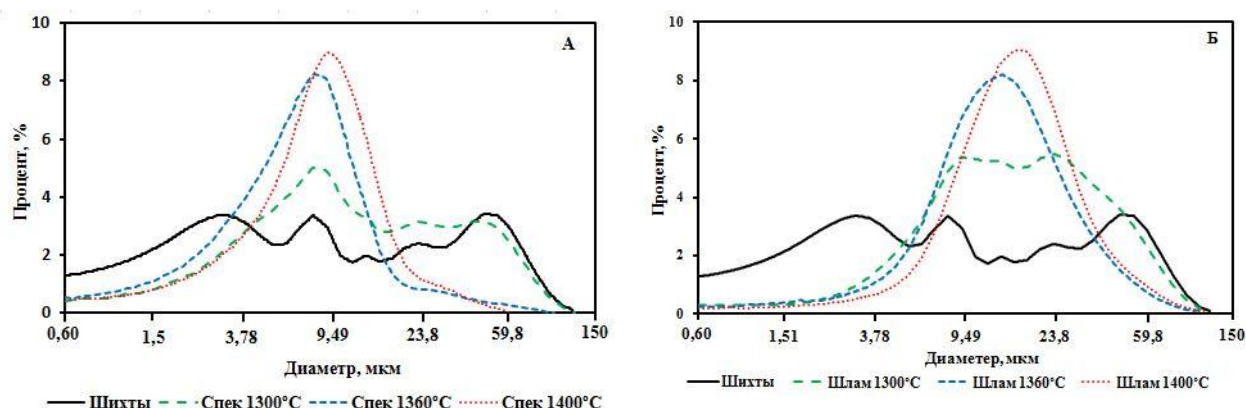


Рисунок 3.31 - Влияние температуры спекания на размер частиц: А) спеков; Б) шламов, полученного после процесса выщелачивания

Анализ графических зависимостей показал, что происходит увеличение размера частиц шлама, которое можно объяснить агломерацией мелких частиц карбоната кальция на его поверхности. Таблица 3.10 показывает, что спекание при 1360°C обеспечивает наименьший размер частиц. Полученный спек, представлен частицами D_{50} (размер частиц, равный 50 % от общего количества частиц) 4,87 мкм и D_{80} (размер частиц, равный 80 % от общего количества частиц) 8,10 мкм, что соответствует максимальному проценту извлечения глинозема, как показано на рисунке 3.29. С экономической точки зрения результаты саморассыпания в исследуемых конкретных условиях подтверждают перспективность этого метода извлечения глинозема из каолина.

Таблица 3.10 - Гранулометрический состав спека, полученного в результате спекания известняково-каолиновой шихты при разных температурах спекания и при давлении 5 МПа и шлама, полученного после выщелачивания

Температуры спекания, °С		Размер частиц, мкм								
		10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%
Шихта		1,36	2,30	3,41	5,05	8,19	12,9	24,6	41,5	61,2
1300	спек	2,93	4,89	6,91	9,04	11,8	16,7	25,7	38,5	57,2
	шлам	5,19	8,05	10,6	13,7	17,7	23,1	29,7	39,1	54,8
1360	спек	1,25	2,27	3,17	4,03	4,87	5,74	6,72	8,07	10,9
	шлам	5,75	8,48	10,6	12,7	15,0	17,7	21,1	26,4	36,4
1400	спек	1,62	2,98	4,12	5,09	5,98	6,91	8,03	9,58	12,4
	шлам	7,39	10,4	12,8	15,2	17,8	20,6	24,2	29,2	39,5

Влияние температуры спекания на фазовые превращения и микроструктуру

Из приведенных выше результатов следует, что саморассыпание спеченных брикетов обеспечивает желаемую экономическую и энергетическую эффективность в процессе производства, а также приводит к повышению извлечения оксида алюминия. На самом деле полученные результаты указывают на то, что эти преимущества непосредственно связаны с композиционными и микроморфологическими изменениями, обусловленными фазовыми превращениями, происходящими при различных температурах спекания. Поэтому механизмы этих фазовых превращений, а также сопровождающие их микроструктурные изменения во всех спеках и шламах, полученных при 800°C, 1000°C и 1360°C, подробно освещены в этом разделе.

Рисунки 3.32А и 3.32Б показывают микроструктуру и микроморфологию частиц спека, полученного при 800°C, и шлама после выщелачивания. Как правило, фракции этих образцов представлены частицами от < 1 мкм до 400 мкм, а в среднем около 30-40 мкм. Рисунки 3.33А и 3.33Б отображают микроструктуру спека, полученного при температуре 800°C, и шлама после выщелачивания.

При относительно низкой температуре спекания основным компонентом наблюдаемым в образце спека был остаток, состоящий из исходных минералов (1: кальцит и 2: каолинит, рисунок 3.33А) с минеральными включениями, состоящими из других ассоциированных кварцевых и Fe-Ti минералов (3: магнетит, рутил, ильменит и железохромистые шпинели и 4: кварц, рисунок 3.33А). Образец шлама состоял из исходных минеральных компонентов, кроме следов высокопористой мелкодисперсной карбонатной массы, которая диспергирована и окружена реликтами каолинита («5» на рисунке 3.33Б). Из кривых ДСК и ТГА каолин-известняковой смеси (рисунок 3.8Б), можно сделать вывод, что полное разложение фракции карбоната кальция происходит при температуре 844,43°C.

В результате, температура спекания 800°C была недостаточной для разложения известняка в смешанной шихте, и поэтому в полученном спёке оставались некоторые карбонатные частицы. Кроме того, наблюдается осаждение богатых кальцием частиц на периферии каолинита и в мелкодисперсных фракциях (рисунок 3.34). Частицы реликтов каолинита окружены более мелкими частицами алюминатных фаз кальция, как показано на рисунке 3.35А.

Элементарная карта модального распределения Al, Si и Ca (рисунок 3.35Б) показывает, что центры ядер мелких частиц (синие зоны) в основном состоят из глинозема, который окружен богатой кальцием фазой (зеленые зоны), в то время как богатая кремнеземом фаза исчезла (то есть никаких красных зон не существует). При этом в центральных зонах крупных частиц преобладает богатая кремнеземом фаза, окруженная

тонкими частичками глинозема, а богатая кальцием фаза проявлялась в виде рассеяний на внешней периферии частиц (рисунок 3.35Б).

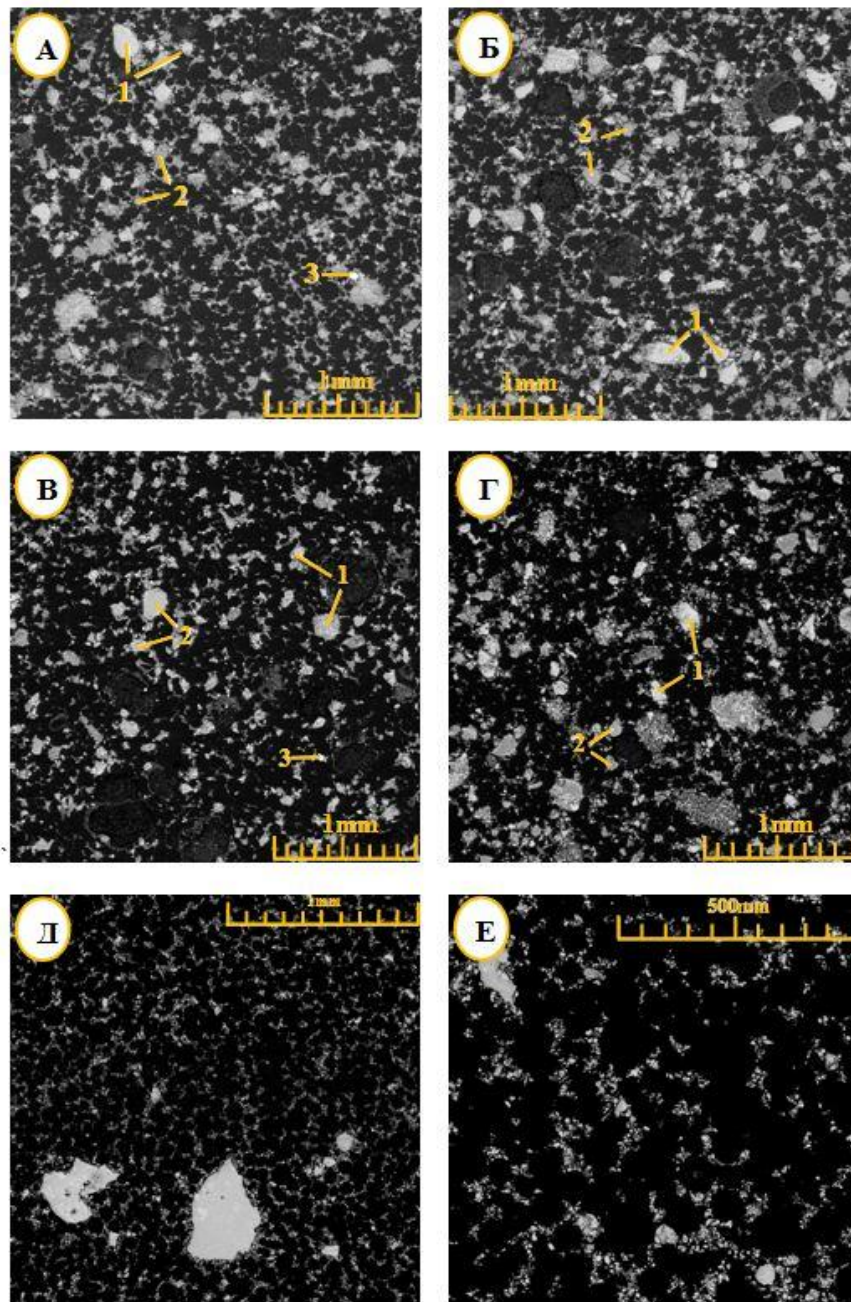


Рисунок 3.32 - Обратнo рассеянные электронные изображения (BSE), показывающие: А) образец спека, полученный при 800°C; Б) образец шлама, полученный (при 800°C) после выщелачивания; В) образец спека, полученный при 1000°C; Г) образец шлама, полученный (при 1000°C) после выщелачивания; Д) образец спека, полученный при 1360°C; Е) образец шлама, полученный (при 1360°C) после выщелачивания.

1: карбонат кальция; 2: остатки каолиновой руды; 3: частицы магнетита, рутила и других примесей компонентов смеси

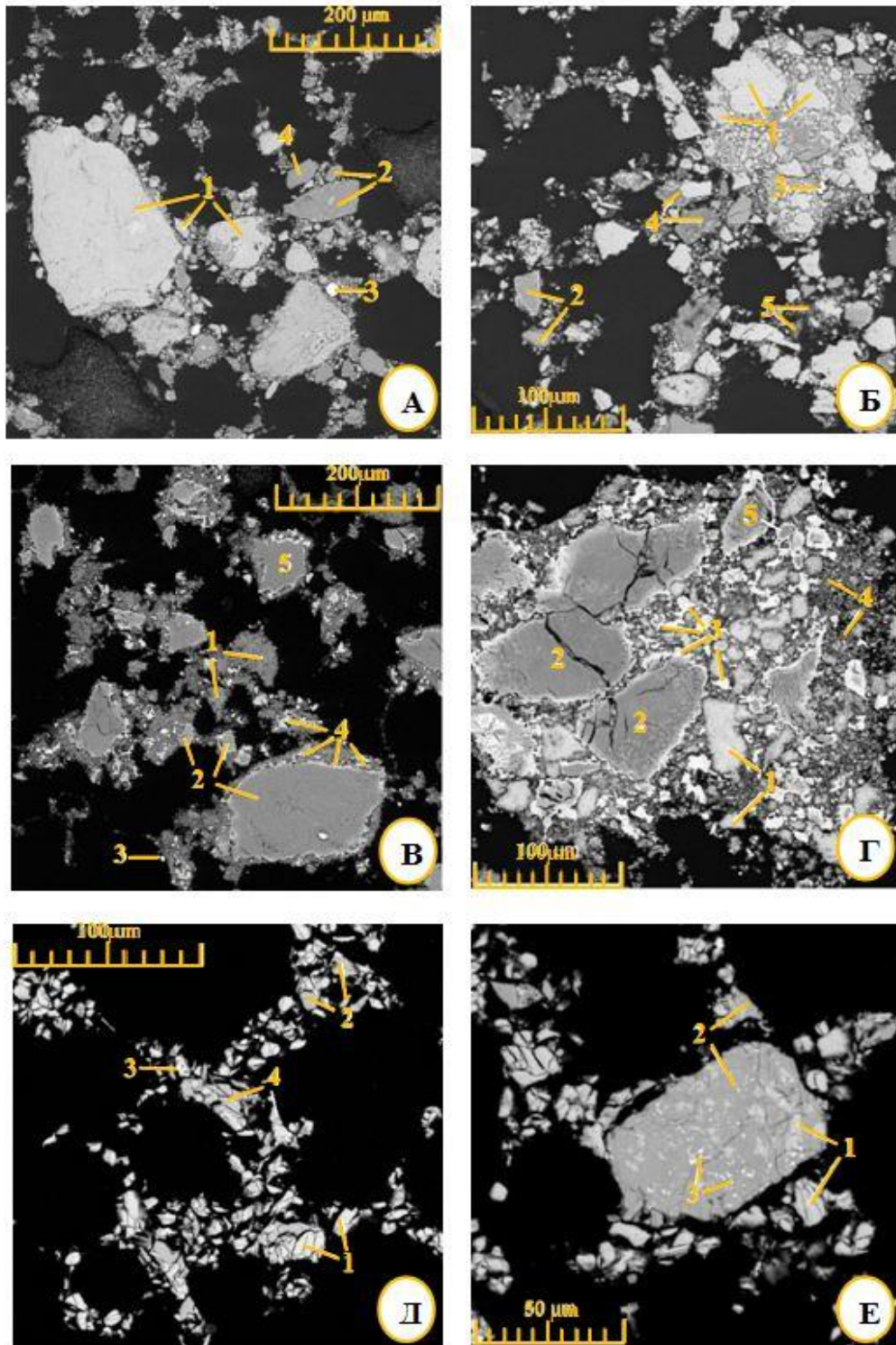


Рисунок 3.33 - Обратнo рассеянные электронные изображения (BSE), показывающие микроструктурные характеристики: А) образца спекa, полученного при 800°C; Б) образца шлама, полученного из спекa при 800°C; В) образца спекa, полученного при 1000°C; Г) образца шлама, полученного из спекa при 1000°C; Д) образца спекa, полученного при 1360°C; Е) образца шлама, полученного из спекa при 1360°C

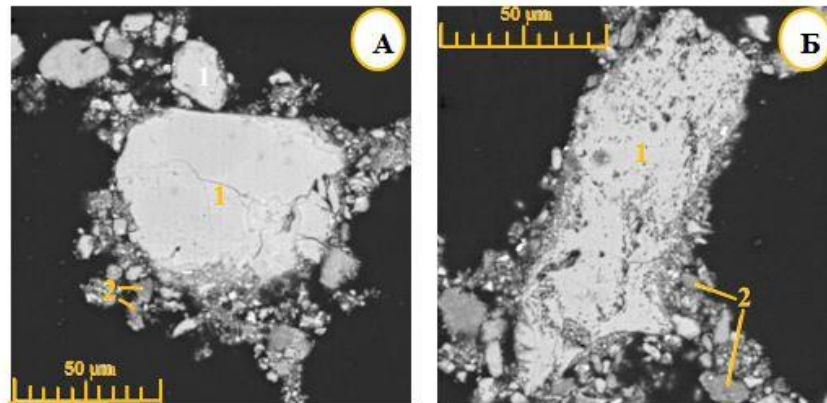


Рисунок 3.34 - Обратнo рассеянные электронные изображения (BSE), показывающие разложение карбонатных реликтов в исходной шихте, спеченной при 800°C: А) карбонаты без эффектов разложения в подавляющем большинстве частиц; Б) карбонаты, подверженные интенсивному разложению. 1: карбонат кальция; 2: реликты каолина

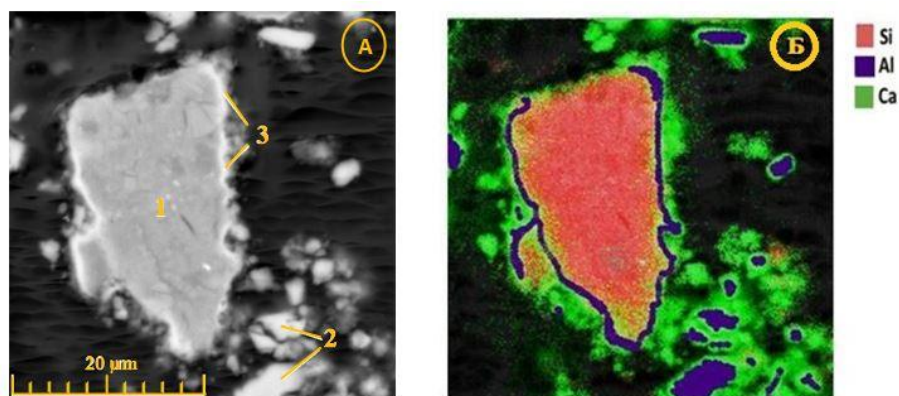


Рисунок 3.35 - Обратнo рассеянные электронные изображения (BSE), показывающие мелкодисперсные фракции спеченных частиц каолина и известняка, полученных при 800°C; Б) элементную карту модального распределения Al, Si и Ca по мелкодисперсной фракции спеченных частиц каолина и известняка, полученных при 800°C

Поэтому при такой низкой температуре спекания (800°C) не происходит твердофазной реакции между нерастворившейся фракцией карбоната кальция и дегидроксилированным каолинитом. Таким образом, остатки каолинита ограничивали содержание глинозема образовавшейся метакaoлинитной фазы плотными неоднородными спеченными конгломератами и приводили к отсутствию образования кальциевой и алюминатной фаз. Таким образом, спекание при температуре 800°C приводит к наименьшей степени извлечения глинозема.

Морфологические и микроструктурные изменения спека, полученного при 1000°C, и шлама, после выщелачивания этого спека, показаны на рисунках 3.32В и 3.32Г, соответственно. Размер частиц при 1000°C был аналогичен размерам частиц, полученных при 800°C. Частицы спека укрупнялись за счет локального однократного плавления минеральных компонентов спека при повышении температуры до 1000°C (рисунок 3.32В). Было отмечено, что размеры агломерированных частиц в шламе были несколько больше, чем те, которые образовались в предыдущем спеке. Это можно объяснить агломерацией карбонатных связующих материалов в мелкую фракцию, которая образовалась в процессе выщелачивания (рисунок 3.32Г).

Средние элементные составы EDX различных анализируемых фаз для частиц спека, полученных при 1000°C, представлены в таблице 3.11. Полученные результаты показали, что основные составы спеков и шламов также были близки к результатам, полученным при 800°C (кальциту и каолиниту) с небольшим фазовым превращением алюмосиликатов, однако наблюдались и некоторые микроструктурные изменения. Спёк, полученный при 1000°C, состоял в основном из 1: карбоната кальция, 2: каолина, 3: магнетита, рутила, ильменита и железохромистых шпинелей, 4: вторичных алюмосиликатных минералов и 5: кварца (рисунок 3.33В).

Таблица 3.11 - Элементный состав реликтов каолина и вторичных ободков на поверхности частиц из спека при 1000°C, методом EDX-анализа

Составляющая	Состав, % масс.						
	Na	Mg	Al	Si	Ca	Fe	O
Средний состав реликтов каолина	0,1	0,4	20,5	26,8	0,9	1,2	48,0
Средний состав вторичных кайм	0,1	0,1	11,8	14,4	33,0	0,3	40,0
Макс.	0,2	0,4	14,7	15,7	41,6	0,9	42,0
Мин.	< 0,1	< 0,1	4,8	13,0	27,5	< 0,1	38,0

В крупной фракции этого спека периферия реликтовых частиц каолинита превращалась в толстые ободки алюмосиликатных фаз, которые полностью превращались в отдельные алюмосиликатные частицы. В мелкодисперсной фракции этого спека алюмосиликатные ободки не наблюдаются. Шлам различают по мелкодисперсной массе CaCO₃ (рисунок 3.33Г) которая образовалась после выщелачивания. Поэтому при повышении температуры спекания до 1000°C исходные материалы карбоната кальция подвергаются полному разложению. Эти условия привели к активации твердофазной реакции между остатками кальцита и каолинита и инициировали трансформацию, которая развивалась во вторичных алюминатах кальция и алюмосиликатных фазах полученного спека.

Морфологические и структурные изменения в спеке, полученном при температуре 1360°C, и шламе, полученного после выщелачивания спёка, проиллюстрированы на рисунках 3.32Д и 3.32Е. Распределение частиц по размерам этих образцов значительно отличалось от тех, которые были получены при 800°C и 1000°C. Размер частиц фракций варьировался от < 1 мкм до 500 мкм в образце спёка и до 300 мкм в образце шлама, причем средние значения не превышали 10 мкм в обоих образцах. Было отмечено, что полученные спек и шлам проявляют низкую степень агломерации с объемными долями агломерата не более 10%. Микроскопические наблюдения EDX также показали, что структурные компоненты в спеке, полученном при температуре 1360°C, полностью отличаются от тех, которые были получены при температуре 800°C и 1000°C (рисунок 3.33Д). Таблица 3.12 показывает средние EDX-полуколичественные химические составы (Al, Ca и Si с незначительным содержанием Mg и Fe), полученные в виде пятен внутри некоторых типичных частиц в спеке, полученного при температуре 1360°C.

Таблица 3.12 - Элементный EDX-анализ состава спека, полученного при 1360°C

Составляющая	значение	Состав, % масс.					
		Mg	Al	Si	Ca	Fe	O
Силикат кальция	Среднее	0,1	0,2	16,0	46,5	0,1	37,0
	Макс.	0,2	0,5	16,3	46,7	0,5	37,0
	Мин.	<0,1	0,1	15,6	46,3	<0,1	37,0
Алюмосиликаты первого типа (I)	Среднее	0,5	18,5	10,0	29,7	1,0	40,0
	Макс.	0,6	19,3	10,6	30,3	1,3	40,0
	Мин.	0,1	17,8	9,3	29,3	0,8	40,0
Алюмосиликаты Второго типа (II)	Среднее	0,6	17,6	10,8	29,5	1,0	41,0
	Макс.	0,8	18,3	11,4	29,7	1,4	41,0
	Мин.	0,3	17,1	10,1	29,4	0,7	40,0
Алюминат кальция	Среднее	1,7	25,6	2,7	29,3	1,5	39,0
	Макс.	1,9	26,0	2,8	43,9	2,0	39,0
	Мин.	0,2	18,2	1,1	29,5	1,1	36,0

Анализ результатов показывает, что реликты минералов-предшественников полностью исчезли в этом спеке и были заменены новыми компонентами (частицы были обогащены Al и Si, частицы состояли из Ca и Si, а другие состояли из Ca и Al). Это рассматривается как свидетельство полных преобразовательных изменений, сопровождающихся состоянием плавления при более высокой температуре. Было подтверждено, что основными структурными компонентами, присутствующими в этом спеке, являются 1: силикат кальция, 2: алюмосиликатные фазы с переменным составом, 3: магнетит, рутил, ильменит и железохромистые шпинели и 4: алюминат кальция (рисунок 3.33Д).

Компоненты в спёке, полученном при температуре 1360°C, могут быть представлены четырьмя фазами, включающими: алюмосиликатный тип (I), алюмосиликатный тип (II), силикат кальция и алюминат кальция. Два типа алюмосиликатных фаз (I и II) показали высокое среднее содержание Al, достигающее 18,5 % (таблица 3.12) при низком содержании Si и Ca 10,0 % и 29,7 % соответственно. Они также показали заметное содержание Mg (0,5 %) и Fe (1,0 %). Фаза силиката кальция обычно показывала самое высокое содержание Ca среди всех четырех фаз, которое составляло от 46,3 % до 46,7 % при среднем значении 46,5 %. Также эта фаза показала самое высокое содержание Si в диапазоне от 15,6 % до 16,3 % при среднем значении 16,0 %, в то время как было самое низкое среднее содержание Al (0,2 %), Mg и Fe (0,1 %) среди всех фаз. Алюминатная фаза кальция обычно показывает самое высокое среднее содержание Al (25,6 %), самое низкое среднее содержание Si (2,7 %) и содержание Ca 29,3 %, что аналогично данным по алюмосиликатной фазе (таблица 3.12).

Шлам, после выщелачивания самого высокотемпературного спека (1360°C), состоял в основном из силиката кальция с наличием некоторого карбонатного материала (фаза 5: CaCO₃, как показано на рисунке 3.33E), который осаждается в процессе выщелачивания. Следовательно, этот спёк отличался полным разложением карбонатов, полными фазовыми превращениями и включал самое высокое содержание глинозема по сравнению с другими спеками, полученными при более низких температурах. Некоторые незначительные количества недиссоциированного глинозема в этом шламе были переведены в алюмосиликатную фазу. Это связано с выделением этой фазы в ядрах агрегированных частиц или наличием реликтов каолинита в некоторых условиях. Поэтому спекание каолиново-известняковой шихты при температуре 1360°C является рациональным условием для обеспечения наиболее эффективного саморассыпания спёка, который показывает самый высокий процент извлечения глинозема среди всех спеков, полученных при более низких температурах спекания [94]. Очевидно, что компоненты в спеке, полученном при температуре 1360°C, проявляли изменчивую морфологию дезинтеграционных и/или агрегированных частиц с однородным и/или гетерогенным (многофазным) составом. Алюмосиликатные частицы же проявляли только однородную однофазность.

Рисунки 3.36А и 3.36Б показывают полуколичественные химические анализы EDX и относительные изменения элементного состава (среднего объемного % содержания Ca, Si и Al) некоторых типичных частиц в агломерате (полученных в виде пятен вдоль координатных линий, как показано на рисунке 3.36Б) и мелких фракции в этом спеке.

Анализ модального распределения содержания кальция, кремния и алюминия показал, что крупные частицы характеризуются высокой вариативностью элементного состава, в то время как состав мелких частиц однороден.

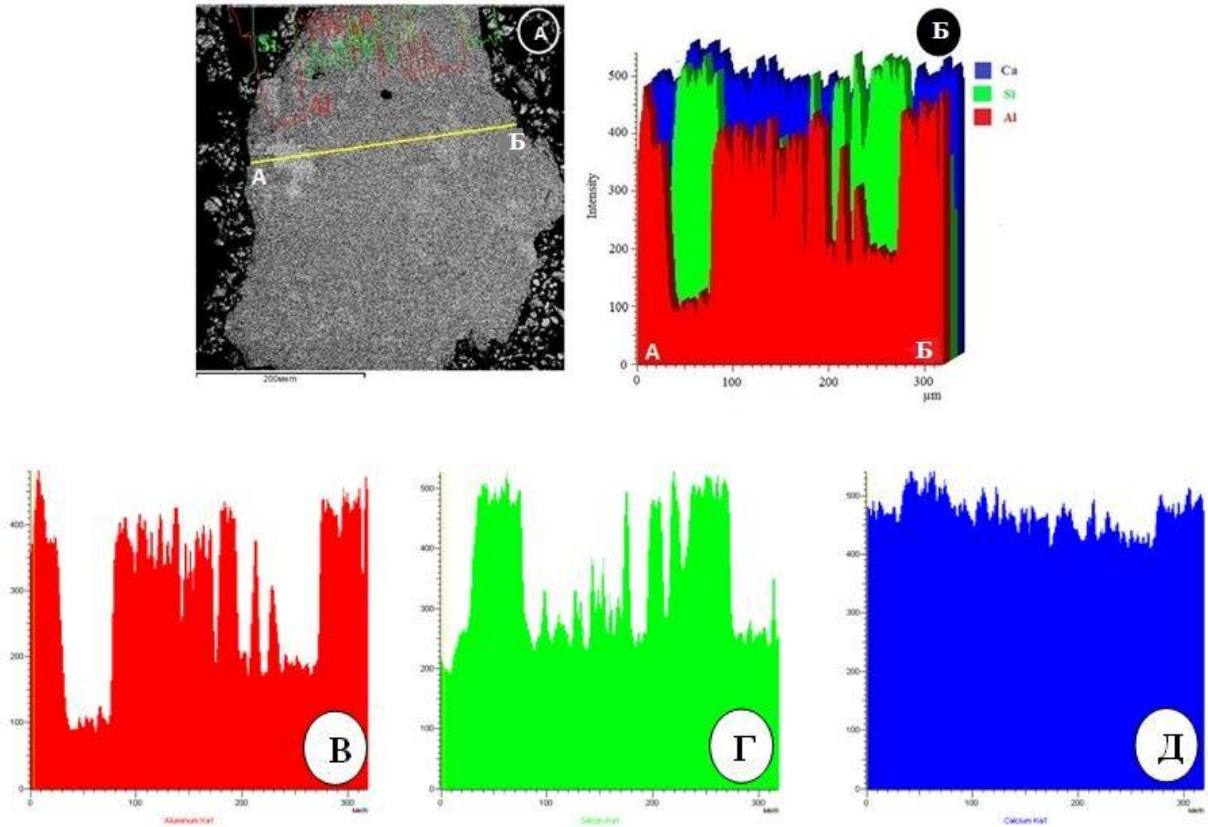


Рисунок 3.36 - А) Обратное рассеянное электронное изображение (BSE), показывающее распределение элементов в частице слёка; Б) модальное распределение интенсивности спектра EDX в пределах спекаемой поверхности частиц для Al, Si и Ca; В) модальное распределение интенсивности спектра EDX для Al; Г) модальное распределение интенсивности спектра EDX для Si; Д) модальное распределение интенсивности спектра EDX для Ca

Координатная линия АБ на рисунке 3.36А показывает результаты EDX анализа вдоль неё для крупной фракции слёка, полученного при температуре 1360°C. На рисунке 3.37 приведены дифрактограммы исходной каолин-известняковой шихты, показано сравнение со слёками, полученными при различных температурах (800-1360°C), и шламом после выщелачивания, с наименьшим содержанием глинозёма.

Анализ результатов рентгенофазового анализа показал, что состав всех спеков и шлама отличается от исходной шихты, содержащей кальцит и каолинит (рисунок 3.37). Слёт, полученный при 800°C, характеризуется наличием метакеолинита с остаточными

неразложившимся карбонатом кальция. Для спёка, полученного при 1000°C, подтверждено наличие силикатно-кальциевой фазы, образовавшейся после разложения CaCO₃. Реакции между оксидом кальция и метаксаолинитом протекают в полной мере при 1360°C, что является достаточным для получения необходимой формы алюмината кальция, из которого легко выщелачивается глинозем с помощью содового раствора.

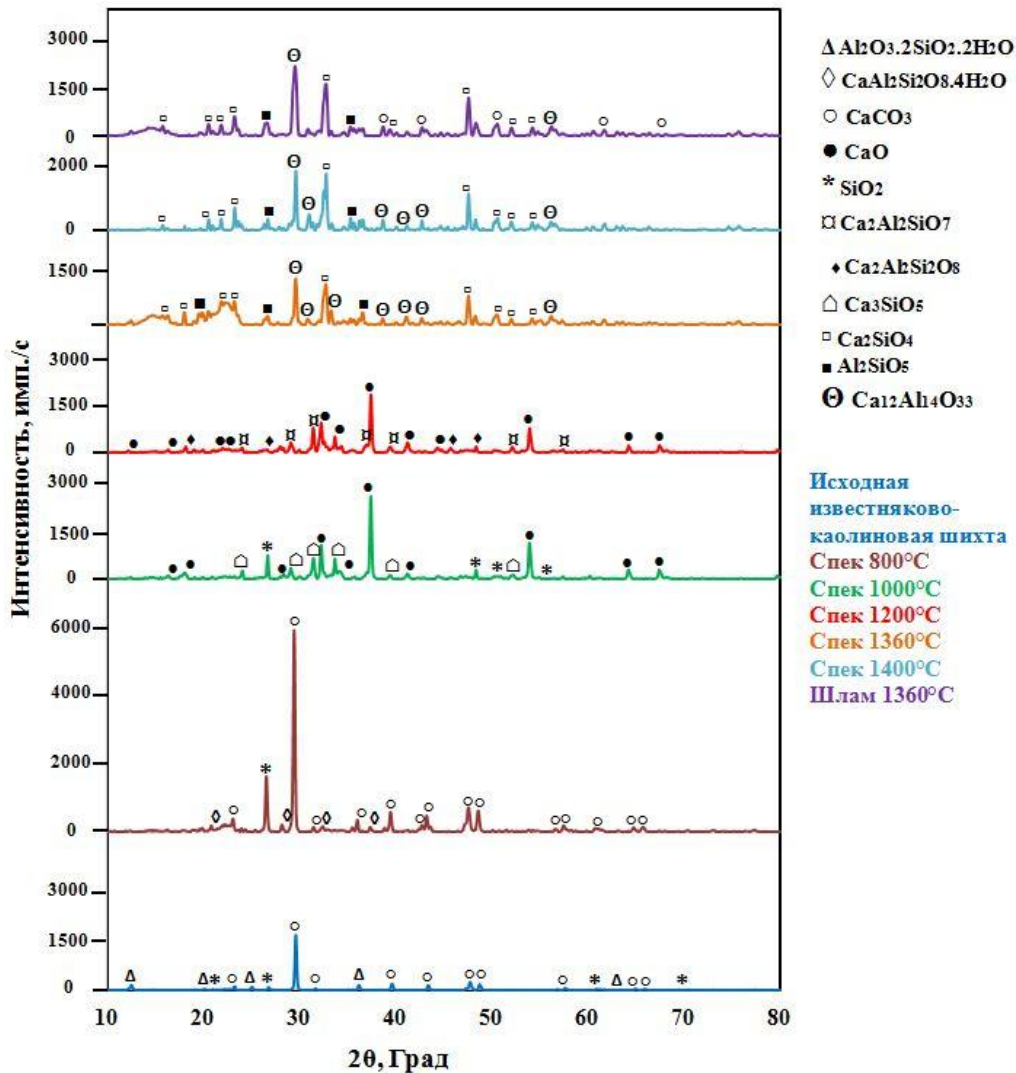
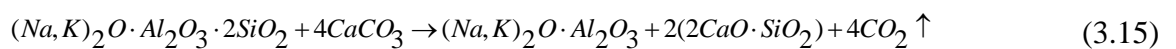


Рисунок 3.37 - Дифрактограммы исходной известняково-каолиновой шихты, спёков, полученных при различных температурах, и шлама после выщелачивания спёка

Этот механизм согласуется с тем, что происходит при производстве глинозема из нефелина, путем его спекания с известняком [48], как показано на уравнении 3.15.



В соответствии с литературными данными [83] можно предположить, что при высоких температурах ионы кальция диффундируют к глинозему с образованием мелких частиц - алюминатов кальция (СА), которые увеличиваются в избыточном количестве

глинозема и агрегируются с образованием необратимой фазы, как показано на рисунке 3.38 [62, 119, 147, 165].

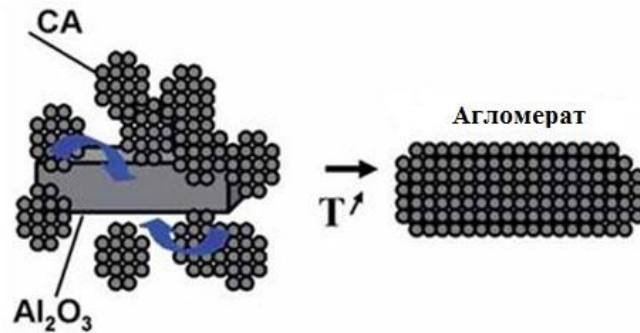


Рисунок 3.38 - Схематическое пояснение образования агломерированных частиц алюминатов кальция, образующихся при взаимодействии частиц глинозема с ионами кальция

В процессе спекания при температуре 1360°C глинозем содержащая фаза изменялась в соответствии с механизмом превращения (рисунок 4.13). Вначале происходит дегидратация каолинита и формирования аморфной метакоалинитной фазы, которая представляет собой реакционноспособный алюмосиликат первого типа I (Al_2SiO_5). Этот алюмосиликат концентрируется в алюмосиликатных фазах, образующихся позже. При наибольшей степени превращения он полностью идёт на образование алюмината кальция ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$), который образуется одновременно с силикатно-кальциевой фазой (Ca_2SiO_4). С повышением температуры спекания алюмосиликат первого типа (I) взаимодействовал с CaO , а затем образовывал нерастворимые фазы силикатов кальция (Ca_2SiO_4 и/или Ca_3SiO_5). В то же время большая часть глинозема, после спекания, идёт на образование алюминатной фазы кальция ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$), которая является легкоискрываемой фазой.

Анализ SEM-изображений выщелоченных твердых фракций (рисунок 3.33E) показал, что в шламе происходит сферический и дендритный рост частиц, а также образуются агломерированные сферические частицы. Эти морфологические изменения согласуются с результатами работы [118], в которой авторы предположили, что агломерация отдельных частиц CaCO_3 является доминирующим механизмом увеличения размера частиц по сравнению с первичным ростом кристаллов. Следовательно, агломерация является наиболее вероятным фактором, обуславливающим изменение размера частиц от спекания шихты до получения шлама после выщелачивания [68]. Кроме

того, можно предположить, что образование частиц шлама в основном происходит после распределения твердого спека по объёму щелочного раствора. Это обусловлено деполимеризацией катионов Ca^{2+} и Na^+ , а затем сильной ионнизацией Ca^{2+} и CO_3^{2-} . Первичная нуклеация благоприятно протекает на поверхности частицы (гетерогенная нуклеация), затем происходит агломерация CaCO_3 на поверхности частиц шлама, как показано на рисунке 3.39 [40, 68].



Рисунок 3.39 - Схематическое пояснение образования шламов после выщелачивания алюминатной фазы кальция с увеличением размера частиц

Согласно приведенным выше наблюдениям, предлагается механизм выщелачивания алюмината кальция, имеющего как выщелачиваемую, так и не выщелачиваемую фазы, которые схематически показаны на рисунке 3.40.

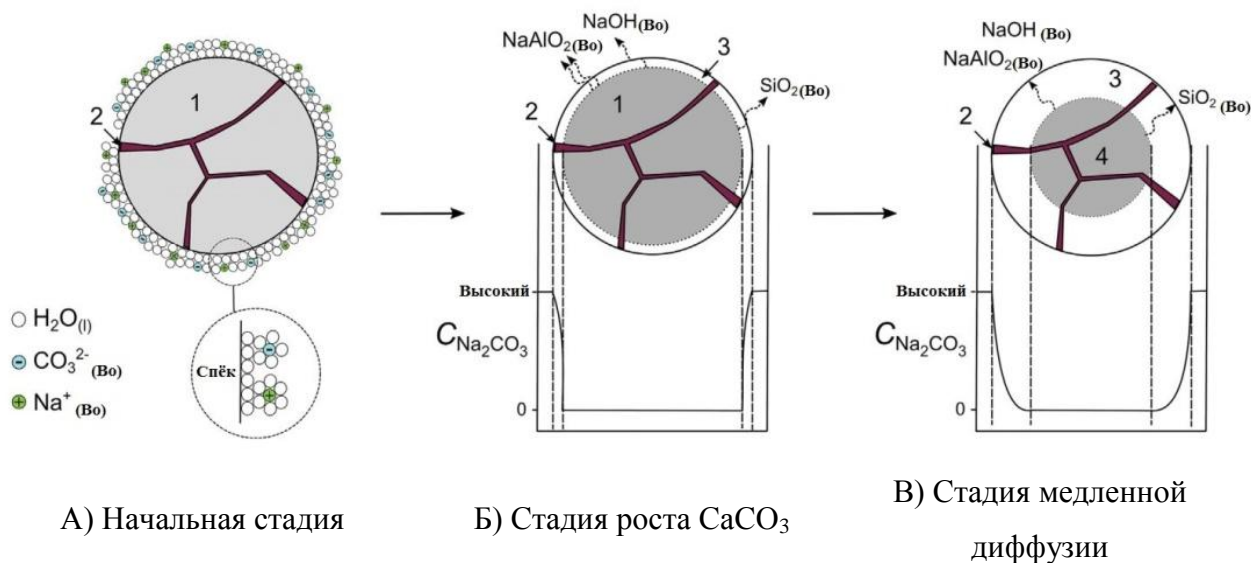


Рисунок 3.40 - Механизм выщелачивания алюмината кальция из спека

Механизм выщелачивания можно разделить на три основные стадии:

А) Начальная стадия.

Спёк состоит из выщелачиваемой фазы $C_{12}A_7$ (на рисунке 3.40 – «1») и не выщелачиваемой несущей фазы Ca_2SiO_4 (на рисунке 3.40 – «2»). На этом этапе реакции выщелачивания происходят на поверхности частиц спека между выщелачиваемой фазой и раствором карбоната натрия. Между твердой и жидкой фазами образуется пограничный слой [106]. Важно, чтобы реакции выщелачивания начинались с транспортировки ионов CO_3^{2-} и Na^+ через объём жидкости к поверхности спёка, с последующей диффузией ионов через пограничный слой. Кроме того, продуктами реакции выщелачивания являются $CaCO_3$ (на рисунке 3.40 – «3»), $NaAlO_2$ и $NaOH$.

Б) Стадия роста $CaCO_3$.

Согласно реакциям выщелачивания (уравнения 3.6 и 3.7), $CaCO_3$ является единственным твердым продуктом, полученным в результате выщелачивания. Он образуется и равномерно растёт на поверхности спёка с образованием пассивирующего слоя. Из-за образования этого слоя, концентрация Na_2CO_3 может постепенно уменьшаться от внешней поверхности слоя до поверхности непрореагировавшего спека. Непрореагировавшая фаза остается в первоначальном виде, так как не вступает в реакцию с содовым раствором.

В) Стадия медленной диффузии.

Содовый раствор медленно диффундирует через пассивирующий слой из-за наличия в нём видимых трещин, которые могут позволить Na_2CO_3 проникнуть к ядру. Если при выщелачивании не образуется ни трещины ни пор, то в конечном итоге можно предположить, что существует стадия, когда количества Na_2CO_3 не хватает для полного протекания реакции выщелачивания на поверхности непрореагировавшего спека (на рисунке 4.15 – «4»). Когда завершается данная стадия, выщелачивание происходит очень медленно, так как величина массопереноса от непрореагировавшего спека к содовому раствору пренебрежимо мала.

Таким образом, слой $CaCO_3$ на поверхности непрореагировавшего спёка является причиной более медленного протекания фазовых превращений. В результате, компоненты шламов покрыты ультрадисперсным карбонатом кальция, который частично гидратируется после процесса выщелачивания, как показано на рисунке 3.41.

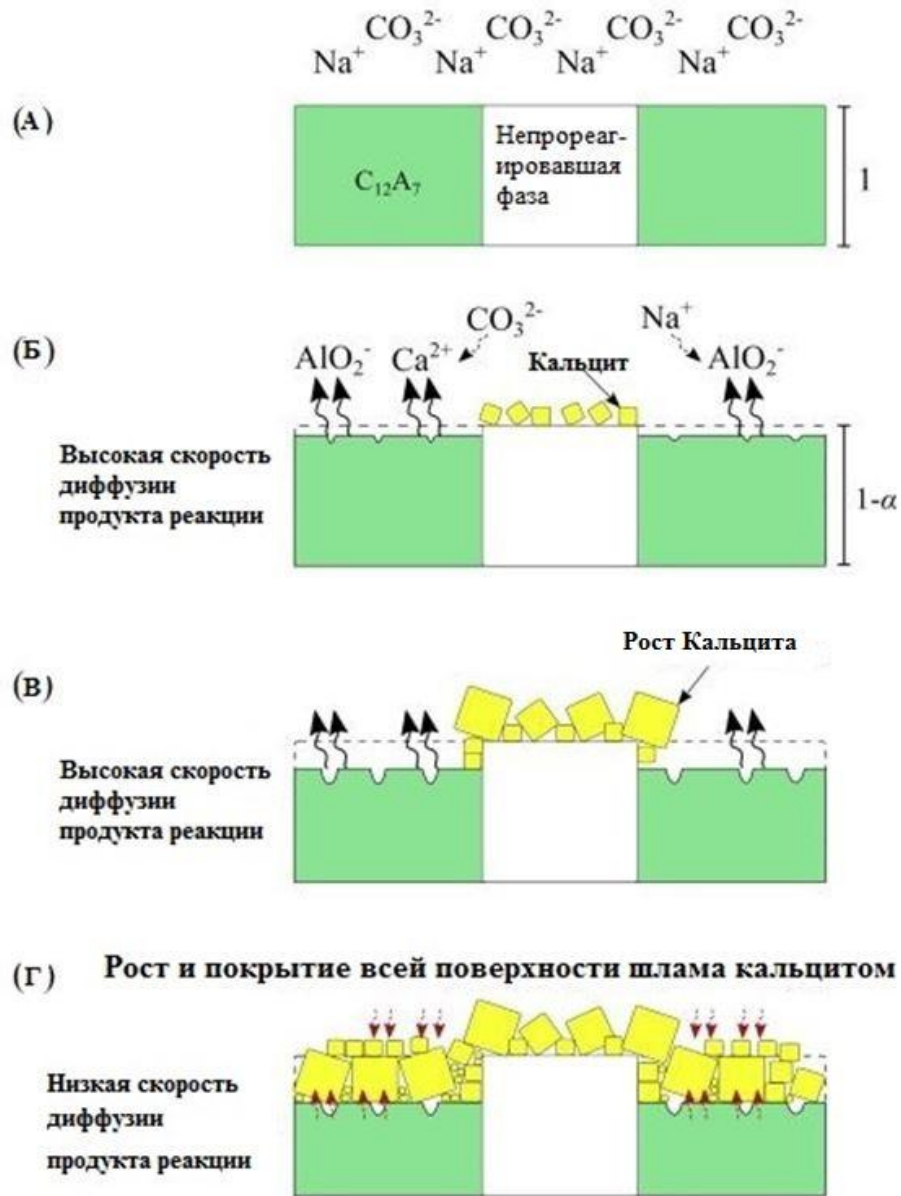


Рисунок 3.41 - Механизм образования кальцита при выщелачивании алюмината кальция из спека в раствор Na_2CO_3

Все результаты были подтверждены с помощью микроструктурного анализа всех полученных шламов, как показано на рисунке 3.42. На полученных снимках показано образование кристаллического CaCO_3 на внешней поверхности частиц шлама.

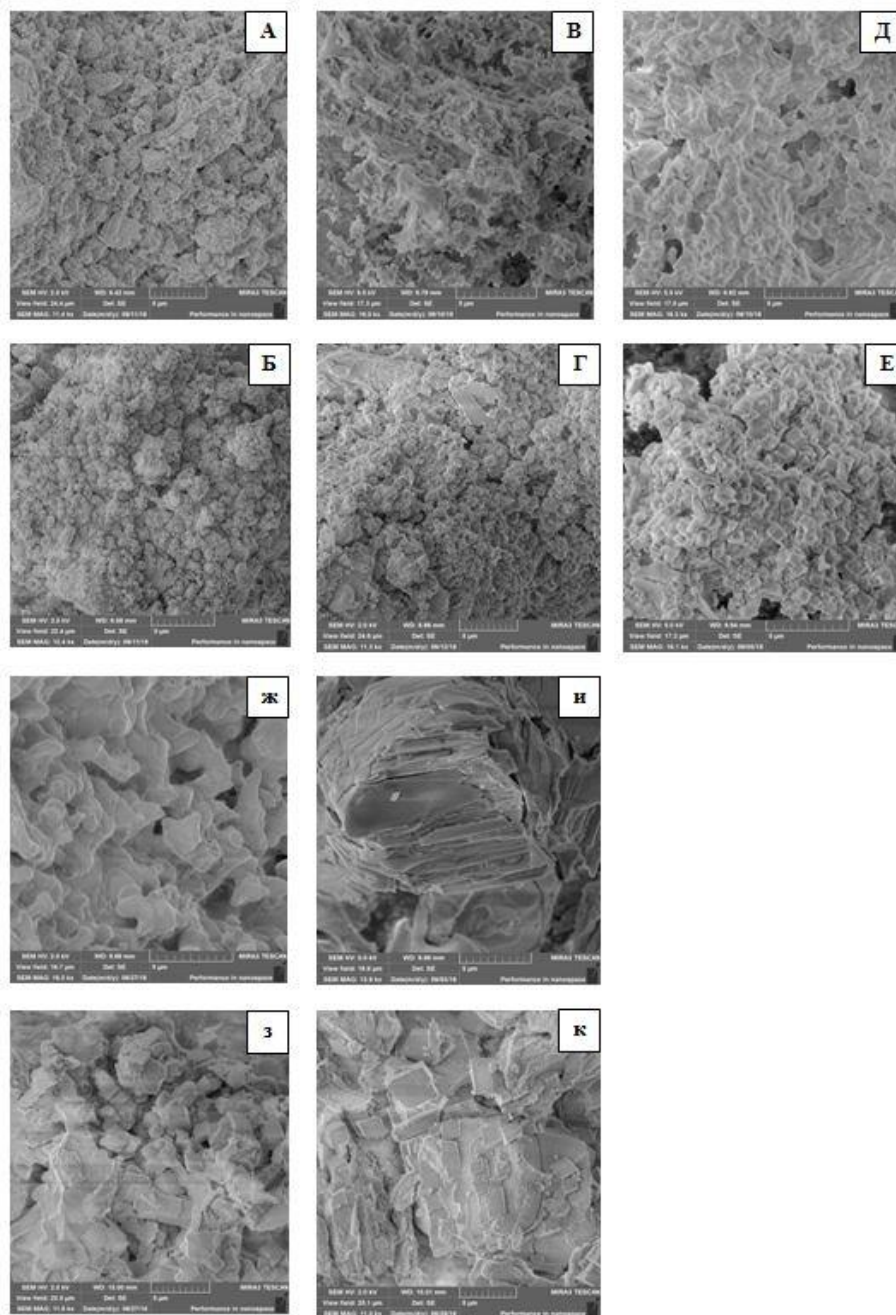


Рисунок 3.42 - Микроструктура: А) спёка (800°С); Б) шлама, полученного из спёка при 800°С; В) спёка (1000°С); Г) шлама полученного из спёка при 1000°С; Д) спёка (1200°С); Е) шлама, полученного из спёка при 1200°С; М) спёка (1300°С); Н) шлама, полученного из спёка при 1300°С; К) спёка (1400°С); Л) шлама, полученного из спёка при 1400°С

Одним из известных преимуществ рассматриваемой технологии является получение малощелочного шлама, удовлетворяющего требованиям утилизации в производстве вяжущих материалов, то для подтверждения этого был изучен его фазовый и химический состав, применительно к установленному технологическому режиму выщелачивания, рисунок 3.43.

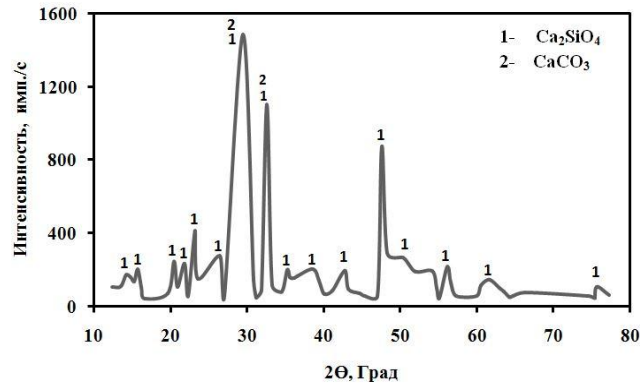


Рисунок 3.43 - Рентгенограмма каолинового шлама, полученного в оптимизированных условиях выщелачивания спекса

Это позволяет подтвердить, что основными кристаллическими фазами шлама являются: белит (Ca_2SiO_4) и кальцит (CaCO_3), в то время как фазовую принадлежность алюминия установить не удалось. С учётом развития вторичных процессов осаждения алюминия, в данных условиях выщелачивания можно предположить образование гидрограната кальция - $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{SiO}_2 \cdot (6-2m)\text{H}_2\text{O}$, кристаллическая структура которого не успела сформироваться в достаточной степени для его идентификации методом XRD анализа [41]. При этом содержание суммы щелочных компонентов ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) в шламе не превышает 0,7 %, что удовлетворяет требованиям для получения высококачественного портландцемента [155]. Нет сомнения в том, что возможны и другие направления использования шлама в связи с его благоприятным составом, которые требуют последующего рассмотрения и изучения.

3.4 Выводы по Главе 3

- Результаты вещественного состава образцов каолиновых руд из разных регионов мира позволяют идентифицировать в качестве основных фаз: каолинит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и кварц (SiO_2);

- Независимо от региона образования и залегания, каолиновые руды обладают однотипным химико-минеральным составом с весьма постоянным содержанием основных химических элементов и минералов, что говорит о высокой степени завершения геохимических процессов каолинитизации первичных полевошпатовых минералов и в значительной степени определяет технологию переработки таких руд на глинозем и попутные продукты;

- Состав известняково-каолиновой шихты готовили с расчетом на формирование фазового состава спекса, обеспечивающего максимальное извлечение оксида алюминия, при следующих молярных соотношениях компонентов в исходной шихте: $\text{CaO}/\text{SiO} = 2,0$; $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,8$ и $\text{CaO}/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1,0$. Этим соотношениям соответствует двухкомпонентная

известняково-каолиновая шихта с дозировкой 265,8 г известняка на 100 г каолиновой руды, при меньших значениях процесс саморассыпания не осуществляется;

- Процесс саморассыпания инициируется при температурах от 1300°C до 1400°C, что приводит к полному распаду спеченных материалообразующих брикетов на очень мелкие порошки. Ниже 1300°C этот процесс не происходит;

- Процент извлечения оксида алюминия в раствор увеличивается с увеличением давления брикетирования. Давление брикетирования 5 МПа было выбрано в качестве наилучшего при отработке внутреннего лабораторного стандарта на проведение всех экспериментальных исследований;

- Температура спекания является одним из наиболее важных факторов в процессе фазового превращения, так как от нее в значительной степени зависит процент извлечения оксида алюминия. Процент извлечения Al_2O_3 увеличивается с ростом температуры спекания в диапазоне 800-1360°C, однако с повышением температуры спекания до 1400°C происходит снижение извлечения;

- Процент извлечения оксида алюминия увеличился с 18,6 % (при 800°C) до 82,3 % (при 1360°C), а при самой высокой температуре спекания (1400°C) было зафиксировано самое низкое значение 59,7 %, что можно объяснить образованием трудновскрываемой фазы - муллита ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$);

- Спекание при температуре 1360°C является оптимальным условием для образования в полученных спёках алюмината кальция ($C_{12}A_7$) и двухкальциевого силиката (C_2C);

- Давление брикетирования оказывает незначительное влияние на гранулометрический состав спёка, но положительно влияет на уменьшение размера частиц получаемых спеков в исследуемом интервале, что объясняет увеличение процента извлечения Al_2O_3 максимум которого был установлен при давлении брикетирования 5 МПа;

- Спекание при 1360°C обеспечивает наименьший размер частиц, что соответствует максимальному проценту извлечения Al_2O_3 . При самой низкой температуре спекания (800°C) не происходит требуемых для вскрытия сырья твердофазных превращений и приводит к наименьшему извлечению оксида алюминия;

- Агломерация отдельных частиц $CaCO_3$ является преобладающим механизмом увеличения размера частиц по сравнению с первичным ростом кристаллов и наиболее вероятным фактором, обуславливающим изменение размера частиц от спекания шихты до получения шлама после выщелачивания.

ГЛАВА 4 ОТРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕЖИМА ВСКРЫТИЯ КАОЛИНОВОГО СЫРЬЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АКТИВИРУЮЩЕГО ВОЗДЕЙСТВИЯ УГЛЕРОДИСТЫХ ДОБАВОК И ПОИСК ПРЕДПОЧТИТЕЛЬНОГО РЕЖИМА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ КАОЛИНОВОГО СПЕКА

4.1 Исследование активирующего эффекта углерода при спекании известняково-каолиновой шихты

На рисунках 4.1А и 4.1Б показаны кривые ТГА и ДСК известняково-каолиновой шихты с добавлением 1 % и 4 % древесного угля соответственно.

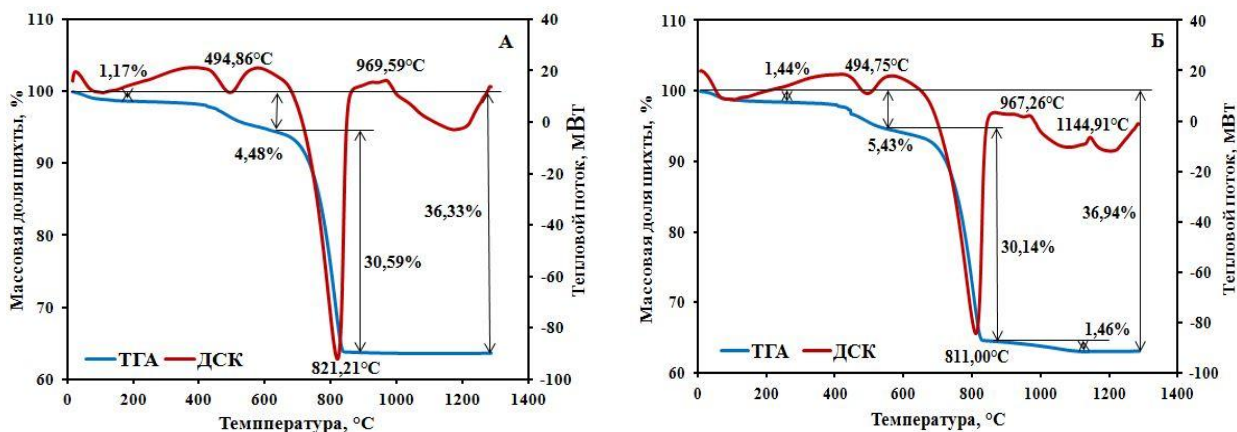


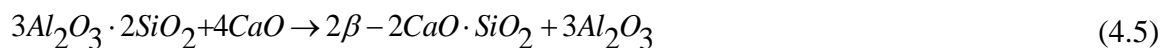
Рисунок 4.1 - Результаты совмещенного дифференциально-термического (ДСК) и термовесового (ТГА) анализа известняково-каолиновой шихты с добавлением различных количеств древесного угля; А) 1 % и Б) 4 %

Рисунок 4.1А показывает, что на кривой ТГА имеются три зоны четко определенных потерь веса: первая зона появляется при температуре ниже 200°C, вторая зона появляется при температуре выше 450°C и третья зона появляется в диапазоне 650°C-850°C. На кривой ДСК первый эндотермический пик появился при температуре 111,20°C, что соответствует первой зоне ТГА, которая является показателем начальной энтальпии десорбции воды. Второй эндотермический пик ДСК появился при 494,86°C, который соответствует второй зоне ТГА потери массы 4,48 %, что является показателем энтальпии дегидратации каолинита. Третий эндотермический пик ДСК появился при температуре 821,21°C, что соответствует третьей зоне ТГА потери массы 30,59 %, что является показателем полного разложения известняка в шихте. Очевидно, что резкий экзотермический пик ДСК при 969,59°C также возник из-за фазового превращения метакаолинита в шпинель Al-Si (и/или смесь γ -оксида алюминия, аморфного кремнезема и

муллита) с общей потерей массы 36,33 % на кривой ТГА, появившейся при 1300°C. Одним из замечательных результатов является то, что при увеличении количества добавок древесного угля в диапазоне от 1% до 4 % (рисунок 4.1Б) происходит снижение температур превращения фаз, которое было обнаружено следующим образом: температура дегидратации каолинита от 494,86°C до 494,75°C, температура полного разложения известняка от 821,21°C до 811,00°C и температура превращения метаксаолинита в шпинель Al-Si от 969,59°C до 967,26°C. Термодинамическим аспектом этого эффекта является зависимость этих превращений от парциального давления водяного пара и углекислого газа, которое в присутствии углерода может поддерживаться на более низком уровне в результате следующих взаимодействий (уравнения 4.1- 4.4) [54]. Таким образом, добавленный древесный уголь действует в качестве флюсующего агента и термоактиватора, снижая температуру фазового превращения для всех реакций, проводимых в ходе анализа ТГА и ДСК.



Очевидно, что резкий экзотермический пик ДСК при 1144,91°C также оказался обусловленным фазовым превращением из шпинели Al-Si в силикат кальция ($2CaO \cdot SiO_2$), согласно уравнению. 4.5. Понятно, что именно добавление большого количества древесного угля приводит к образованию силикатно-кальциевой фазы при более низкой температуре, которая не возникает в этом температурном интервале при добавлении малого количества древесного угля. Это указывает на то, что добавление большого количества древесного угля активизирует образование фаз с высокой температурой образования ($2CaO \cdot SiO_2$) при более низкой температуре.



Результаты ТГА и ДСК-анализа каолиново-известняковой шихты с добавлением анодного угля представлены на рисунке 4.2. Термический эффект исследовали в условиях добавления 3 % и 4 % анодного угля. Показано, что добавление анодного угля оказывает также положительное влияние на снижение температур термического разложения каолин-известняковой шихты на всех этапах. Также видно, что с увеличением процентного содержания добавляемого анодного угля температура термического разложения также

снижается на всех стадиях. Экзотермический пик при 1144,91°C, возникший при добавлении 4 % древесного угля, не возникает при добавлении 4 % анодного угля.

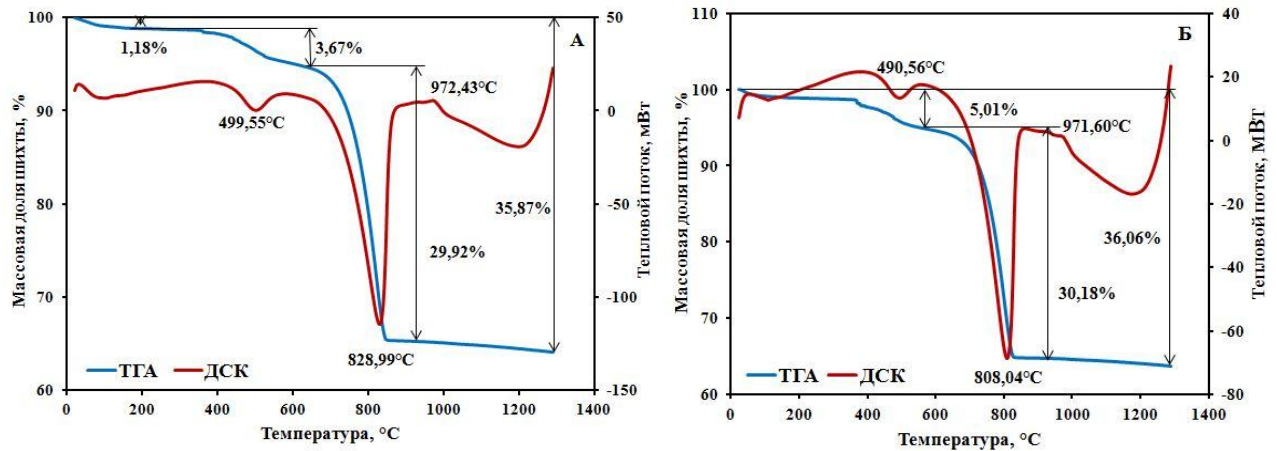


Рисунок 4.2 - Результаты совмещенного, дифференциально-термического (ДСК) и термовесового (ТГА), данных анализа известняково-каолиновой шихты с добавлением различных количеств анодного угля; А) 3 % и Б) 4 %

Это объясняет то, что количество выделяющегося тепла при горении анодного угля меньше, чем вырабатываемого из древесного угля, что делает его недостаточным для образования этой фазы при данной температуре. Можно сделать вывод, что именно добавление древесного угля и анодного угля оказывает положительное влияние на снижение температур высвобождения физически поглощенной воды, удаление структурных гидроксильных групп из каолинита и превращение его в метакаолинит, выделение CO_2 - группы из известняка и ее термическое разложение в негашеную известь и фазовое превращение из метакаолинита в Al-Si шпинель или смесь $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, аморфного кремнезема и муллита. Все это можно отнести к тепловому эффекту, который получается в результате сжигания древесного угля и анодного угля, что приводит к повышению внутренней температуры шихты и, следовательно, ускорению всех этих превращений. Тепло от горения углерода приводило к разложению и превращению каолинита в метакаолинит. Кислород в печном воздухе входил в реакцию с углеродом в шихте, что приводило к образованию CO или CO_2 . Углекислый газ взаимодействовал с O_2 , образуя CO_2 , который прореагировал с углеродом, чтобы образовать CO .

Влияние количества добавки древесного угля на процент извлечения оксида алюминия

Влияние количества добавки древесного угля в составе известняково-каолиновой шихты на процент извлечения Al_2O_3 при постоянной температуре спекания $1360^{\circ}C$ показано в таблице 4.1. На рисунке 4.3 показаны расчетные значения извлечения глинозема из всех спеченных образцов с добавлением различных процентных долей древесного угля.

Таблица 4.1 - Влияние количества добавки древесного угля, вносимого в известняково-каолиновую шихту спекаемую при $1360^{\circ}C$, на процент извлечения Al_2O_3 в содовый раствор

Температура спекания, $^{\circ}C$	Дозировка углеродсодержащей добавки, %	Извлечение Al_2O_3 , %	Изменение извлечения, %	Тип углеродсодержащей добавки
1360	0,0	77,7	-	Древесный уголь марки А (ГОСТ 7657-84)
	0,5	83,1	5,4	
	1,0	84,4	6,7	
	1,5	87,4	9,7	
	2,0	79,4	1,7	
	3,0	76,0	-1,7	
	4,0	75,6	-2,1	



Рисунок 4.3 - Зависимость химического извлечения Al_2O_3 от количества добавки древесного угля в известняково-каолиновую шихту и его спекания при изотермической температуре выдержки $1360^{\circ}C$

Именно добавление древесного угля положительно влияет на увеличение процента извлечения Al_2O_3 из спеченной известняково-каолиновой шихты. Показано, что процент извлечения глинозема постепенно увеличивается с увеличением добавленного количества древесного угля от 0,5 % до его максимального значения в 1,5 %. Однако, процент извлечения Al_2O_3 уменьшается при увеличении количества добавленного древесного угля

более, чем на 1,5 % (вплоть до 4 % в рамках лабораторного эксперимента). Извлечение Al_2O_3 увеличивается с 77,7 % до 87,4 % при добавлении 1,5 % древесного угля. Извлечения снижается с 87,4 % до 75,6 %, когда количество добавляемого угля увеличивается от 1,5 % до 4 %.

Положительное влияние добавки древесного угля на увеличение процента извлечения Al_2O_3 можно объяснить повышением температуры, происходящим при горении древесного угля. Полученная температура ускоряет дегидратацию минерала каолинита и полное разложение карбоната кальция, а, следовательно, ускоряет реакцию между полученной известью и метаксаолинитом с образованием алюминатной фазы кальция ($C_{12}A_7$), из которой легко извлекается глинозем. Снижение процента извлечения глинозема при увеличении количества добавляемого древесного угля более чем на 1,5 % можно объяснить высокой температурой, обуславливаемой сжиганием большого количества добавляемого древесного угля, что способствует образованию муллитовой фазы ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$), из которой трудно извлекается глинозем [96, 158]. Полученные результаты подтвердили все ранее достигнутые показатели [62, 83, 135, 147, 165, 173] в которых указано, что все различные флюсующие агенты должны быть добавлены в небольших количествах до определенных пределов, чтобы дать положительный эффект на увеличение процента извлечения глинозема. Когда все эти потоки увеличиваются больше этих границ, их эффекты поворачиваются вспять, и, следовательно, процент извлечения глинозема резко уменьшается. Таким образом, дозировка 1,5 % древесного угля была выбрана в качестве наилучшего показателя для получения самого высокого процента извлечения глинозема.

Влияние количества добавки анодного угля в известняково-каолиновую шиты на процент извлечения Al_2O_3 и его спекания при изотермической температуре выдержки $1360^\circ C$ показано в таблице 4.2. На рисунке 4.4 показаны расчетные значения процентного извлечения глинозема, извлеченного из всех спеченных образцов с добавлением различных процентных долей анодного угля. Очевидно, что добавление анодного угля также положительно влияет на увеличение процента извлечения глинозема из спеченного каолина. Процент извлечения глинозема постепенно увеличивается с увеличением процента добавляемого анодного угля с 1 % до 2,5 %. Было также отмечено, что добавление 2,5 % и 3 % оказывает почти равное влияние на увеличение процента извлечения глинозема, а дальнейшее увеличение добавки анодного угля до 4 % уменьшает извлечение, как показано на рисунке 4.4. Процент извлечения глинозема увеличивается с

77,7 % до 82,9 % при добавлении 2,5 % анодного угля, а затем уменьшается до 77,6 % при добавлении 4 % анодного угля.

Таблица 4.2 - Влияние количества добавки анодного угля в известняково-каолиновую шихту на процент извлечения Al_2O_3 и его спекания при изотермической температуре выдержки 1360°C

Температура спекания, °С	Дозировка углеродсодержащей добавки, %	Извлечение Al_2O_3 , %	Изменение извлечения, %	Тип углеродсодержащей добавки
1360	0,0	77,7	-	Обожжённые аноды (ТУ 1913-001-0020092-95)
	1,0	80,3	2,6	
	2,0	81,5	3,8	
	2,5	82,9	5,2	
	3,0	82,7	5,0	
	3,5	79,7	2,0	
	4,0	77,6	-0,1	

Положительное влияние добавки анодного угля на процент извлечения глинозема можно объяснить повышением температуры, получаемой при сжигании анодного угля, что может ускорить дегидратацию минерала каолинита и разложение карбоната кальция и, следовательно, увеличить процент извлечения глинозема. Снижение процента извлечения глинозема с увеличением процента добавляемого анодного угля до 4 % можно объяснить высокой температурой, получаемой при сжигании анодного угля, что содействует образованию муллитовой фазы ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$), из которой трудно извлекается глинозем [158].



Рисунок 4.4 - Зависимость химического извлечения Al_2O_3 от количества анодного угля, добавляемого в известняково-каолиновую шихты, и его спекания при изотермической температуре выдержки 1360°C

Очевидно, что добавление 1,5 % древесного угля положительно влияет на увеличение процента извлечения Al_2O_3 из спеченной шихты больше, чем добавление 2,5 % анодного угля. Это можно объяснить тем, что полученная температура от сжигания древесного угля выше, чем у анодного угля, так, что добавление 1,5 % древесного угля было выбрано в качестве наилучшего показателя для добавления с целью получения наибольшего извлечения оксида алюминия.

Влияние количества добавки древесного угля в известняково-каолиновую шихту на процент извлечения Al_2O_3 и его спекания при изотермической температуре выдержки 1250°C показано в таблице 4.3.

Таблица 4.3 - Влияние количества добавки древесного угля в известняково-каолиновую шихту на процент извлечения Al_2O_3 и его спекания при изотермической температуре выдержки 1250°C

Температура спекания, °С	Дозировка углеродсодержащей добавки, %	Извлечение Al_2O_3 , %	Изменение извлечения, %	Тип углеродсодержащей добавки
1250	0,0	56,0	-	Древесный уголь марки А (ГОСТ 7657-84)
	1,0	60,8	4,8	
	2,0	69,0	13,0	
	2,5	70,5	14,5	
	3,0	68,5	12,5	
	3,5	66,0	10,0	
	4,0	62,2	6,2	

На рисунке 4.5 показаны расчетные значения процентного извлечения глинозема, полученного из всех спеченных образцов с добавлением различных процентных долей древесного угля.



Рисунок 4.5 - Зависимость химического извлечения Al_2O_3 от количества добавки древесного угля в известняково-каолиновую смесь и его спекания при изотермической температуре выдержки 1250°C

Процент извлечения глинозема постепенно увеличивается с повышением количества добавленного древесного угля от 1 % до его максимального значения в 2,5 %, тем не менее, процент извлечения глинозема уменьшается, когда количество добавленного древесного угля увеличивается более чем на 2,5 % (до 4 %). Извлечение увеличивается с 56,0 % до 70,5 % при добавлении 2,5 % древесного угля, в то время как оно уменьшается с 70,5 % до 62,2 %, при увеличении количества добавляемого древесного угля с 2,5 % до 4 %. Показано, что увеличение извлечения глинозема на 14,5 % было получено за счет добавления древесного угля и прохождения процесса саморассыпания.

Влияние температуры спекания на процент извлечения глинозема

Температура спекания считается наиболее важным технологическим фактором влияющим на процессы фазообразования и, следовательно, она в значительной степени способствует повышению процента извлечения Al_2O_3 . Эти эффекты и механизмы были определены для известняково-каолиновой шихты с добавлением 1,5 % древесного угля, которая спекалась в интервале температур 1260-1360°C. Влияние температуры изотермической выдержки при спекании известняково-каолиновой шихты с добавлением 1,5 % древесного угля на процент извлечения Al_2O_3 показано в таблице 4.4 и на рисунке рисунке 4.6.

Таблица 4.4 - Влияние температуры изотермической выдержки при спекании известняково-каолиновой шихты с добавлением 1,5 % древесного угля на процент извлечения Al_2O_3

Температура спекания, °С	Дозировка углеродсодержащей добавки, %	Извлечение Al_2O_3 , %	Тип углеродсодержащей добавки
1260	1,5	44,4	Древесный уголь марки А (ГОСТ 7657-84)
1280		48,5	
1300		68,4	
1320		75,5	
1340		78,6	
1360		87,4	

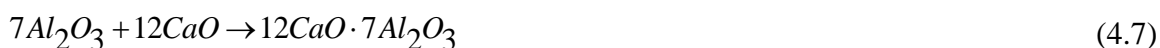
В целом было отмечено, что процент извлечения Al_2O_3 линейно увеличивается с увеличением температуры спекания в диапазоне 1260-1360°C. В частности, процент извлечения глинозема увеличился с 44,4 % (при 1260°C) до 87,4 % (при 1360°C). Резкое увеличение процента извлечения Al_2O_3 можно объяснить повышением температуры, получаемой при сжигании древесного угля, и, в то же время, повышением температуры

спекания, которая активирует дегидратацию минерала каолинита и его превращение в метаксаолинит в дополнение к полному разложению карбоната кальция и, следовательно, увеличению процента извлечения Al_2O_3 .



Рисунок 4.6 - Зависимость химического извлечения Al_2O_3 от температуры изотермической выдержки при спекании известняково-каолиновой шихты с добавлением 1,5 % древесного угля

При температуре спекания более $1360^\circ C$ и без добавления углеродистой добавки снижается процент извлечения Al_2O_3 за счет образования более стабильной муллитовой фазы ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$) в этом температурном диапазоне, из которой оксид алюминия трудно извлекается в соответствии с результатами, полученными ранее [40], так что диапазон температур спекания более $1360^\circ C$ в данном исследовании не рассматривался. Поэтому спекание при температуре $1360^\circ C$ было оптимальным условием для образования фаз силиката кальция (C_2S) с алюминатом кальция ($C_{12}A_7$) в полученных спеках (уравнения 4.6 и 4.7).



Следовательно, глинозем легко извлекался выщелачиванием из фазы $C_{12}A_7$ с использованием содового раствора. Между тем, спекания при низкой температуре ($1260^\circ C$) было недостаточно ни для полного разложения карбоната кальция, ни для образования фаз $C_{12}A_7$ и C_2S . Прямая реакция оксида алюминия начинается при такой низкой температуре, что в результате образуются фазы Al_2SiO_5 и $Ca_2Al_2SiO_7$ [54].

Следовательно, увеличение дозировки восстановителя (древесного угля), в отличие от повышения температуры спекания, не действует так "линейно". Так, до определенного количества (1,5 % восстановителя) увеличение дозы углерода приводит к увеличению

извлечения глинозема в раствор. Однако дальнейшее увеличение дозировки приводит к резкому снижению процента извлечения глинозема. Следовательно, для получения максимального процента извлечения глинозема в растворе древесный уголь должен быть добавлен к подготовленной шихте примерно на 1,5 %, а затем спечен при температуре 1360°C.

Влияние добавки угля на механизм фазового превращения

Дополнительное понимание механизма активирующего воздействия углерода и температуры процесса возможно на основе анализа фазового состава спеков, образующихся при переработке известняково-каолиновой шихты с добавкой углерода (рисунок 4.7).

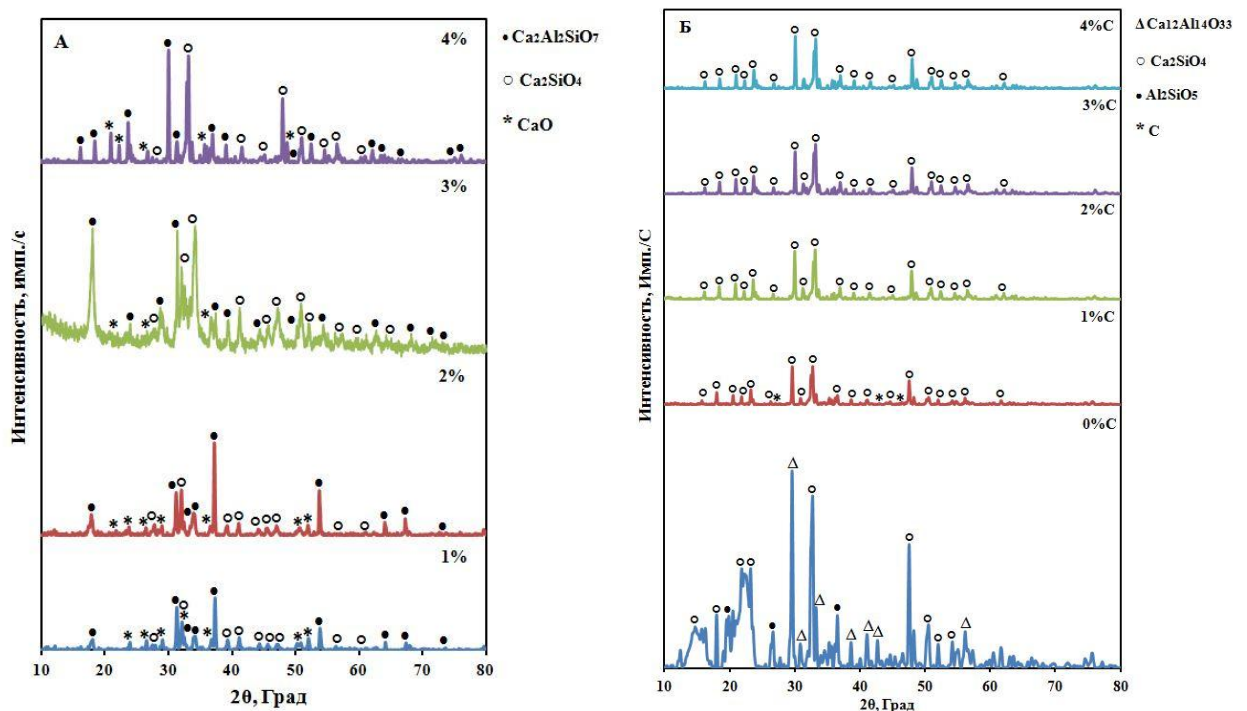


Рисунок 4.7 - Результаты фазового анализа продуктов спекания известняково-каолиновой шихты с добавкой древесного угля при температуре 1250°C (А) и 1360°C (Б)

Эти результаты позволяют установить, что продукты спекания при температуре 1250°C отличаются хорошо сформированной кристаллической структурой, в которой преобладают белит, геленит и остатки непрореагировавшего оксида кальция. При этом с увеличением дозировки углеродистой добавки степень совершенства кристаллической структуры растет, судя по интенсивности импульсов. Фазовый состав спеков, полученных при температуре изотермической выдержки 1360°C, и вклад в эти изменения количества углеродистой добавки существенно отличаются от уже рассмотренных тенденций.

Прежде всего, необходимо отметить слабую окристаллизованность продуктов при введении углеродистой добавки не зависимо от ее доли и практическую доступность для идентификации только белита, который представлен C_2S , формирующимся в результате фазового перехода $\beta-C_2S$ в $\gamma-C_2S$ при температуре ниже $675^\circ C$ [132, 152, 157].

В результате этого превращения объем белита увеличивается на 10 %, что вызывает эффект саморассыпания спека, который может быть количественно оценен его продолжительностью, фракционным составом продуктов и температурой возникновения. Исследования показали, что при спекании двухкомпонентной известняково-каолиновой шихты в отсутствие углеродистой добавки этот эффект начинает возникать только при температуре изотермической выдержки выше $1300^\circ C$. А при ее введении эффект саморассыпания шихт указанного состава начинает проявляться уже при температуре $1250^\circ C$. Это позволяет говорить о существенном влиянии инициируемых углеродом процессов на снижение метастабильной устойчивости $\beta-C_2S$, изменение активности алюминийсодержащих фаз и показателей выщелачивания.

В работах [88, 136] объяснили, что из-за термической активации структура минерала каолинита изменяется до нарушенной метастабильной фазы. Кроме того, их структура выглядит аморфной и растворимой в разбавленных щелочах. Эти эффекты соответствуют результатам, полученным при рентгеноструктурном анализе полученных спеков, которые указывают на высокое содержание аморфных фаз. Сравнивая с результатами, полученными ранее в работе [54, 96, 182], добавление древесного угля активирует образование более высокоактивных аморфных фаз, что объясняет увеличение процента извлечения глинозема больше, чем это было получено ранее без добавления древесного угля.

Дополнительное понимание механизма активирующего действия углерода возможно на основе анализа фазового состава спеков, образующихся при переработке известняково-каолиновой шихты с добавлением анодного угля (рисунок 4.8). Фазовый состав спеков, полученных при изотермической температуре выдержки $1360^\circ C$, и вклад количества углеродной добавки в эти изменения аналогичны полученным ранее с добавлением древесного угля. Полученные результаты свидетельствуют о том, что полученный спек в случае добавления 1 % и 2 % анодного угля состоит преимущественно из белита (Ca_2SiO_4) в качестве минерализованной фазы. В случае добавления 3 % и 4 % анодного угля он также состоит в основном из белита (Ca_2SiO_4) и $Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$ в качестве минерализованных фаз. Это можно объяснить повышением температуры в результате сжигания повышенного количества угля, достаточного для образования этих фаз.

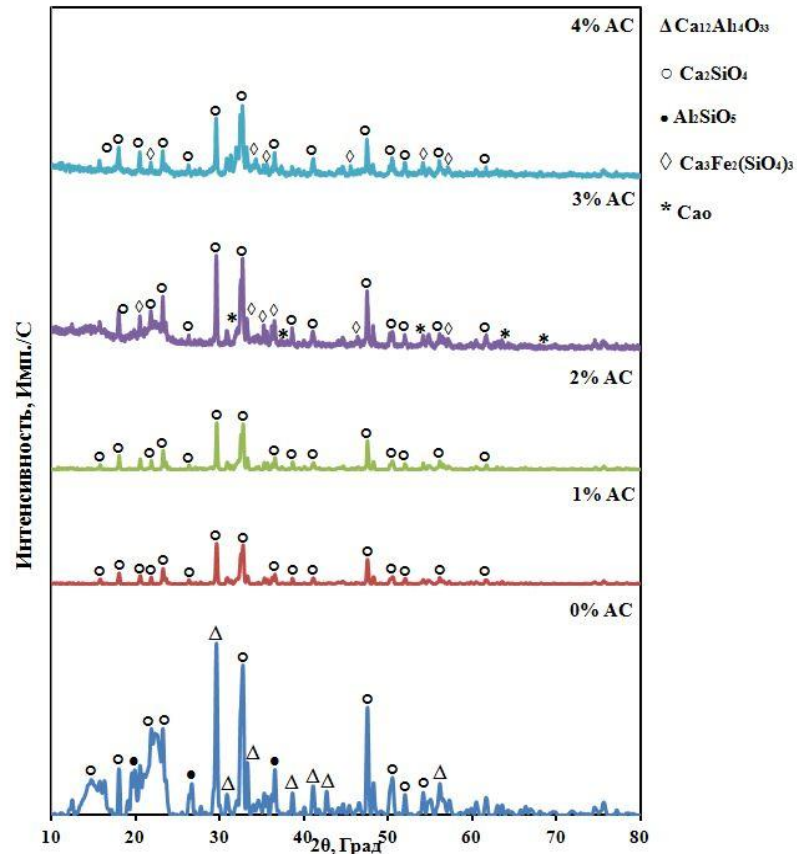


Рисунок 4.8 - Результаты фазового анализа продуктов спекания известняково-каолиновой шихты с добавкой анодного угля при температуре 1360°C

Влияние добавки угля на эффективность процесса саморассыпания

Одним из наиболее эффективных факторов в процессе выщелачивания Al_2O_3 из спеченной известняково-каолиновой шихты является размер частиц полученного спека, который вводится в процесс выщелачивания. Чем меньше размер частиц спека, тем выше скорость выщелачивания глинозема и, следовательно, тем выше процент извлечения глинозема. Одной из важнейших характеристик процесса спекания с известняком для переработки каолиновой руды является процесс саморассыпания, который приводит к превращению спеченной шихты из брикетов в очень мелкий порошок без необходимости дальнейшего измельчения. Проведение этого процесса можно объяснить образованием дикальцийсиликатной фазы ($2CaO \cdot SiO_2$) по уравнению 4.8, которая претерпевает впоследствии цепочку кристаллографических превращений из β -фазы в γ -фазу при охлаждении спеченной шихты в соответствии с уравнением 4.9 [96].



Влияние добавки древесного угля на гранулометрический состав спеченной известняково-каолиновой шихты, полученной при температуре 1360°C с добавлением различного процентного содержания древесного угля, представлено в таблице 4.5.

Таблица 4.5 - Гранулометрический состав спеченной известняково-каолиновой шихты, полученной при температуре 1360°C с добавлением различных процентных долей древесного угля

Содержание древесного угля в шихте, %	Размер частиц, мкм								
	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%
0	3,20	5,28	7,06	8,70	10,3	12,3	15,4	21,1	36,9
0,5	3,71	5,86	7,57	9,07	10,6	12,3	14,8	18,7	28,5
1	2,70	4,62	6,13	7,55	8,92	10,3	12,1	14,8	21,6
1,5	3,63	5,68	7,37	8,90	10,5	12,5	15,9	23,6	43,7
2	3,05	4,96	6,57	8,04	9,47	11,1	13,2	16,7	27,5
3	3,19	5,24	7,00	8,62	10,3	12,3	15,3	21,4	40,2
4	3,23	5,27	6,95	8,47	9,99	11,8	14,2	18,4	31,6

На рисунке 4.9 представлен гранулометрический состав спеков, полученных при температуре 1360°C, и шламов, полученных в результате последующего выщелачивания спеков.

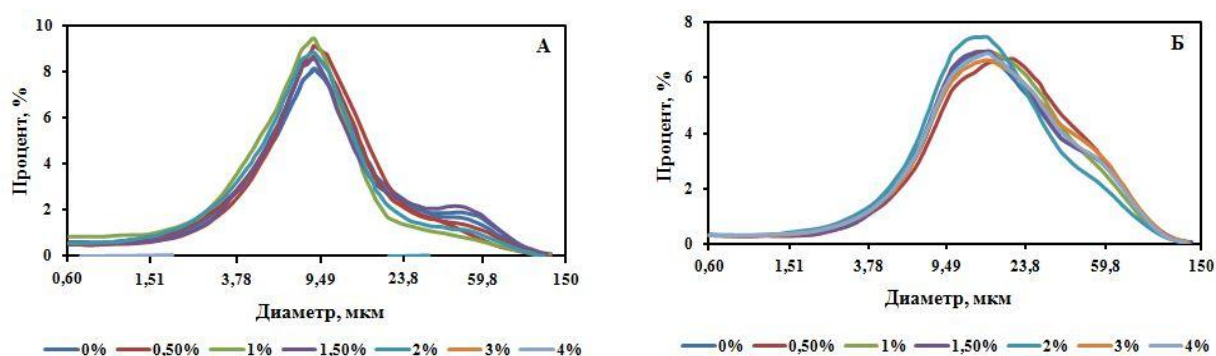


Рисунок 4.9 - Влияние количества добавки древесного угля на гранулометрический состав: (А) спека, полученного при температуре 1360°C; (Б) шлама, полученного после процесса выщелачивания

Как видно из таблицы 4.5, добавление древесного угля в интервале 1-4 % положительно влияет на уменьшение размера частиц получаемых спеков в исследуемом интервале, что объясняет увеличение процента извлечения глинозема. Добавление 1 % древесного угля обеспечивает наименьший размер частиц. Полученный слёк представлен частицами D_{50} (размер частиц, равный 50 % от общего количества частиц) 8,92 мкм и D_{80} (размер частиц, равный 80 % от общего количества частиц) 14,8 мкм, что соответствует максимальному проценту извлечения глинозема, как показано на рисунке 4.3.

По сравнению с предыдущими исследованиями, добавление угля с любым процентным содержанием положительно влияет на прохождение процесса саморассыпания в спеченной известняково-каолиновой шихте.

В работах [49, 40] показано, что процесс саморассыпания начинается при температурах от 1300°C до 1400°C, что приводит к полному разрушению спеченных материалобразующих брикетов на очень мелкие порошки, а при температуре ниже 1300°C этот процесс не происходит. Новым результатом, в случае использования древесного угля в качестве термоактиватора процесса саморассыпания, является снижение температуры саморассыпания спёка до 1260°C. Также по сравнению со всеми другими флюсами, применявшимися для повышения извлечения глинозема из каолина и кальцийалюминатсодержащих спеков, было установлено, что эффективность процесса саморассыпания зависит главным путем от количества добавляемого флюса.

В работах [76, 200] обсуждается влияние Na_2O и оксидов железа на активность образования алюминатного кальция. Было обнаружено, что Na_2O и FeO могут образовывать твердые растворы в C_{12}A_7 , которые ингибируют превращение $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ в $\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$.

В работах [101, 155] исследовано влияние добавок MgO и S на минеральные превращения и выщелачивание кальциевых алюминатов. Установлено, что они могут образовывать $20\text{CaO}\cdot 13\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{MgO}\cdot 3\text{SiO}_2$ и $3\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaSO}_4$ соответственно.

Следовательно, древесный уголь можно рассматривается как практически единственный доступный компонент, оказывающий положительное влияние на интенсификацию процесса саморассыпания при низкой температуре (1260°C) и одновременно повышающий процент извлечения Al_2O_3 . Увеличение количества добавки древесного угля до 4 % также положительно влияет на процесс саморассыпания при высокой и низкой температуре спекания, что повышает использование древесного угля в качестве флюсующего агента среди всех других.

По химическому составу основных компонентов шихты (каолин и известняк) (таблицы 3.1 и 3.2), содержание всех остальных оксидов и примесей, обладающих флюсовым эффектом, было отмечено на очень низком уровне, поэтому они не влияли на прохождение процесса саморассыпания. Можно сделать вывод, что именно химический состав исходных компонентов шихты играет важную роль в происхождении процесса саморассыпания, который должен быть на самом низком уровне.

Рисунок 4.9Б отображает гранулометрический состав шламов, образующихся в результате выщелачивания спеков, полученных с добавлением различного процентного

содержания древесного угля в диапазоне 1-4 %. Показано увеличение размера частиц шлама, несмотря на то, что размеры частиц его спёка были более мелкими. Увеличение размера частиц образующихся шламов можно объяснить осаждением CaCO_3 на его поверхности. Агломерация отдельных частиц CaCO_3 является основным механизмом увеличения размера частиц по сравнению с первичным ростом кристаллов [54, 68, 69, 96, 136] и наиболее вероятным фактором, ответственным за изменение размера частиц от условий спекания до условий образования шлама после выщелачивания.

Влияние добавки древесного угля в известняково-каолиновую шихту, спекавшуюся при температуре 1250°C , на эффективность процесса саморассыпания представлено на рисунке 4.10.

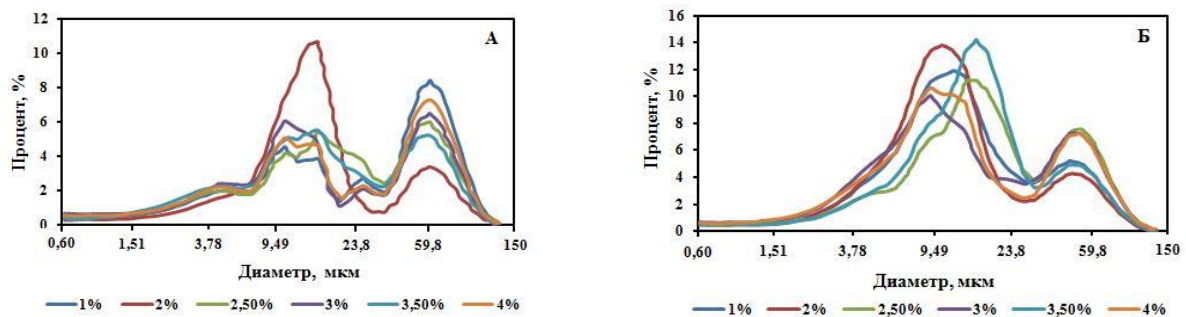


Рисунок 4.10 - Влияние добавки древесного угля на гранулометрический состав: (А) спека, полученного при температуре 1250°C ; (Б) шлама, полученного после выщелачивания

Без добавления древесного угля процесс саморазрушения начинается при 1300°C , но с добавлением древесного угля процесс саморассыпания эффективно осуществляется при 1250°C . Это означает, что именно добавление древесного угля оказывает положительное влияние на проведение процесса саморассыпания при низкой температуре. Процесс саморассыпания неполно осуществлялся при 1250°C , что объясняет получение двух пиков распределения частиц по размерам. Первый объясняет развитие процесса саморассыпания, а второй связан с сохранением исходного гранулометрического состава материалов шихты и продуктов на их основе.

С увеличением процента добавляемого древесного угля происходит уменьшение размера частиц получаемых спеков, как показано в таблице 4.6, что объясняет увеличение процента извлечения Al_2O_3 . Добавление 2 % древесного угля обеспечивает наименьший размер частиц спека с содержанием D_{50} - 6,40 мкм и D_{80} - 12 мкм, который соответствует максимальному извлечению глинозема, как показано на рисунке 4.5.

Таблица 4.6 - Гранулометрический состав спека, полученного в результате спекания известняково-каолиновой шихты с добавлением древесного угля при температуре 1250°C и полученного в результате его саморассыпания

Содержание древесного угля в шихте, %	Размер частиц, мкм								
	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%
1	3,77	7,63	10,8	16,5	28,9	44,9	55,8	65,8	79,5
2	5,06	3,57	4,51	5,48	6,40	7,29	8,39	12,0	23,0
2,5	3,67	7,53	11,1	15,0	19,8	27,6	43,8	56,9	72,3
3	3,36	6,20	9,23	11,7	15,0	27,0	47,4	60,0	74,6
3,5	3,33	6,28	9,54	12,5	16,1	22,4	36,8	53,1	69,4
4	3,48	6,80	9,98	13,4	20,1	36,6	51,4	62,6	76,8

Такое же поведение процесса саморассыпания было получено при добавлении анодного угля, как показано на рисунке 4.11. Добавление 3 % анодного угля обеспечивает наименьший размер частиц спека при D_{50} -6,7 мкм и D_{80} -11, мкм (таблица 4.7), что соответствует максимальному извлечению глинозема, как показано на рисунке 4.4. В результате, наблюдается увеличение размера частиц образующихся шламов, что можно объяснить осаждением CaCO_3 на поверхности нерастворимого шлама (рисунок 4.11Б).

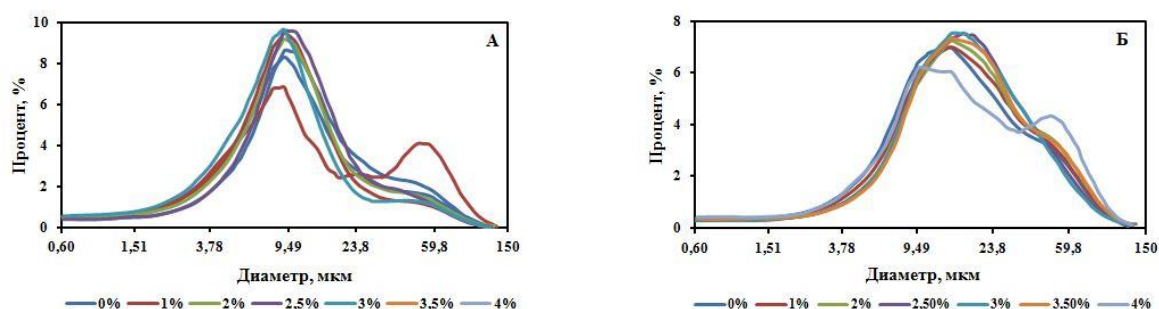


Рисунок 4.11 - Влияние добавки анодного угля на гранулометрический состав: (а) спека, полученного при температуре 1360°C; (Б) шлама, полученного после выщелачивания

Таблица 4.7 - Гранулометрический состав спека, полученного в результате спекания известняково-каолиновой шихты с добавлением анодного угля при температуре 1360°C и полученного в результате его саморассыпания

Содержание анодного угля в шихте, %	Размер частиц, мкм								
	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%
0	3,20	5,28	7,06	8,70	10,3	12,3	15,4	21,1	36,9
1	3,43	5,58	7,29	8,75	10,2	11,9	14,1	17,7	28,6
2	3,65	5,93	7,67	9,20	10,7	12,6	15,2	20,0	34,7
2,5	4,30	6,69	8,42	9,91	11,5	13,4	16,0	20,5	33,5
3	3,08	3,56	4,67	5,70	6,70	7,77	9,19	11,6	19,4
3,5	4,27	6,78	8,62	10,3	12,1	14,4	18,2	25,8	43,4
4	3,43	5,47	7,37	9,22	11,4	15,4	25,6	43,6	62,5

Влияние температуры спекания на эффективность процесса саморассыпания спекса с добавлением древесного угля

На рисунке 4.12А показан гранулометрический состав спекса, полученного в диапазоне температур изотермической выдержки от 1260°C до 1360°C, при спекании известняково-каолиновой шихты с добавлением 1,5 % древесного угля. Показано, что средний размер частиц (D_{50}) порошка спекса уменьшается с увеличением температуры спекания. С другой стороны, на рисунке 4.12Б показан размер частиц шлама, полученного после выщелачивания спекса, образовавшегося при температуре 1260-1360°C.

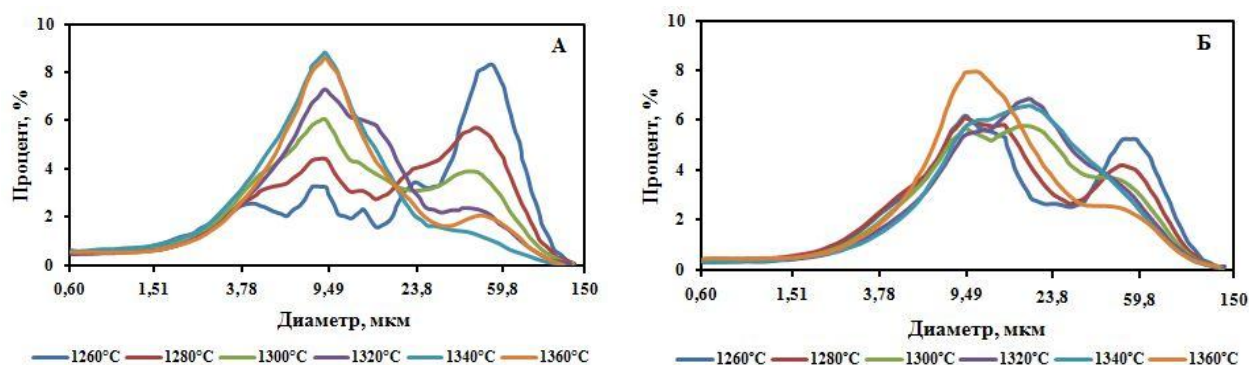


Рисунок 4.12 - Влияние температуры спекания на гранулометрический состав: (А) спекса, полученного с добавлением 1,5 % древесного угля; (Б) шлама, полученного после процесса выщелачивания

В таблице 4.8 показано, что спекание при 1340°C обеспечивает наименьший размер частиц спекса. Полученный спек представлен частицами D_{50} -9,7 мкм и D_{80} -18,0 мкм. Следующий более мелкий спек который получается при 1360°C, что соответствует максимальному проценту извлечения глинозема, как показано на рисунке 4.6.

Таблица 4.8 - Гранулометрический состав спекса, полученного в результате спекания известняково-каолиновой шихты с добавлением 1,5 % древесного угля при температуре 1260-1360°C.

Температура спекания, °C	Размер частиц, мкм								
	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%
1260	3,1	5,7	9,8	18,7	31,0	44,2	53,9	63,8	77,6
1280	3,6	6,0	8,7	12,2	19,5	28,9	40,0	52,0	67,3
1300	3,4	5,4	7,4	9,5	12,2	16,9	25,5	39,5	57,0
1320	3,6	5,8	7,7	9,6	11,7	14,6	18,5	25,1	44,6
1340	3,1	5,0	6,6	8,2	9,70	11,5	13,9	18,0	28,4
1360	3,6	5,7	7,4	8,9	10,5	12,5	15,9	23,6	43,7

Влияние добавки древесного угля на микроструктуру получаемого спека и шлама

На рисунке 4.13 показана микротекстура и микроморфология частиц спеков, полученных в интервале температур 1260-1360°C с добавлением 1,5 % древесного угля. С повышением температуры процесса, в спеке наблюдается рост содержания алюминатов на фоне соответствующего снижения доли силикатов алюминия и алюмосиликатов различных нестехиометрических составов. Помимо этого, крупность большей части отдельных структурных составляющих спеков заметно снижается по мере роста температуры, что наглядно иллюстрирует рисунок 4.13.

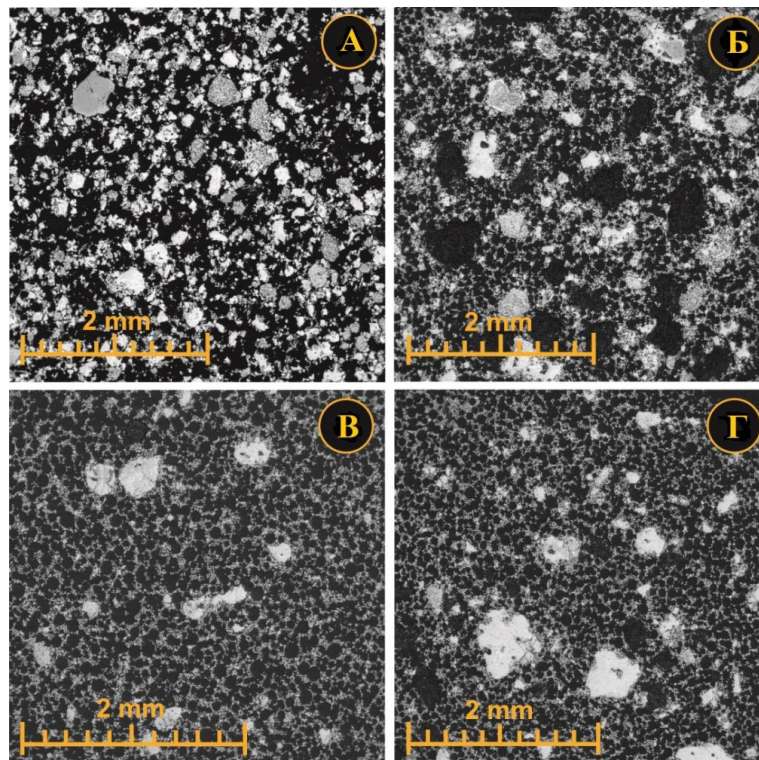


Рисунок 4.13 - Обратные рассеянные электронные изображения (BSE) спёков, полученных при: А) 1260°C; Б) 1300°C; В) 1340°C; Г) 1360°C с добавлением 1,5 % древесного угля

Размер подавляющего большинства частиц спека, полученного при температуре 1360°C, значительно меньше среднего размера всех спеков, полученных при различных температурах спекания. Крупность подавляющего большинства частиц спека, полученного при температуре 1360°C, существенно ниже по сравнению со средним размером спека, полученного при температуре 1260°C (конкретно: размер львиной доли структурных составляющих пробы спек (1360°C) не превышает 10 мкм, пробы спек (1260°C) – порядка 50 мкм. При этом стоит отметить, что крупные (до 1мм) многофазные

структуры, присутствующие в спеке 1360°C , преимущественно представляют собой алюминаты и оксид кальция, и их присутствие в материале не должно негативно сказываться на показателях извлечения Al_2O_3 в раствор. Это означает, что увеличение температуры спекания от 1260°C до 1360°C приводит к саморассыпанию спека, который состоит из мелких частиц $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$.

Рисунки 4.14А и 4.14Б иллюстрируют микроструктуру спеков, полученных с добавлением 1,5% древесного угля при температуре 1260°C и 1360°C соответственно.

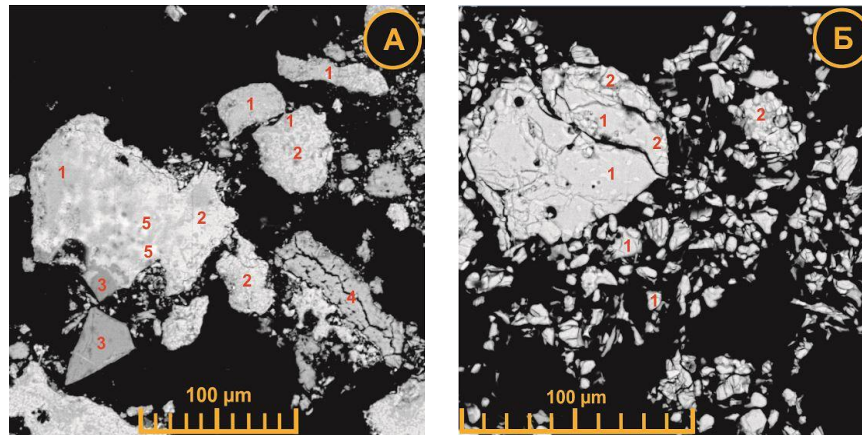


Рисунок 4.14 - Обратные рассеянные электронные изображения (BSE), показывающие микроструктурные характеристики спеков, полученных при А) 1260°C ; Б) 1360°C с добавлением 1,5 % древесного угля, где: 1) алюминаты кальция; 2) силикаты кальция; 3) частицы каолина/ SiO_2 ; 4) CaO (свободный, как следствие - гидратированный в процессе пробоподготовки); 5) CaO , локализованный во внутреннем объеме прочих структур

Очевидно, что с повышением температуры спекания наблюдается увеличение доли свободных алюминатов. Происходит преобладание алюминатов кальция над силикатами кальция в спеках, полученных при температуре 1360°C . При этом установлено, что в спеке, полученном при низкой температуре 1260°C , присутствуют непрореагировавшие частицы исходной шихты (каолин, оксид кальция) и вторичные SiO_2 и Al_2O_3 . По мере роста температуры содержание указанных компонентов заметно снижается, вплоть до единичного обнаружения при температуре 1360°C (при зафиксированной добавке 1,5 % древесного угля). Это подтверждает тот факт, что высокая температура спекания (1360°C) достаточна для полного дегидратации каолинита и полного разложения известняка, а следовательно, фазовое превращение метакаолинита и извести в алюминат кальция и силикат кальция приводит к увеличению процента извлечения глинозема, как показано на рисунке 4.3.

В целом, увеличение температуры спекания приводит к росту показателей извлечения Al_2O_3 в раствор. Указанная закономерность обуславливается совокупностью фазовых, гранулометрических и морфологических особенностей спеков с повышением температуры спекания. Однако, как показано в [94, 96] и полученных новых результатах, полное извлечение алюминия в раствор (даже для самых «удачных» по фазовому составу спеков при $1360^\circ C$) не представляется возможным вследствие следующих фазовых и морфологических причин:

1) Часть алюминия сконцентрирована в алюмосиликатных фазах, которые, судя по вещественному составу шлама, при последующем выщелачивании при заданных условиях не вскрываются (рисунок 4.15).

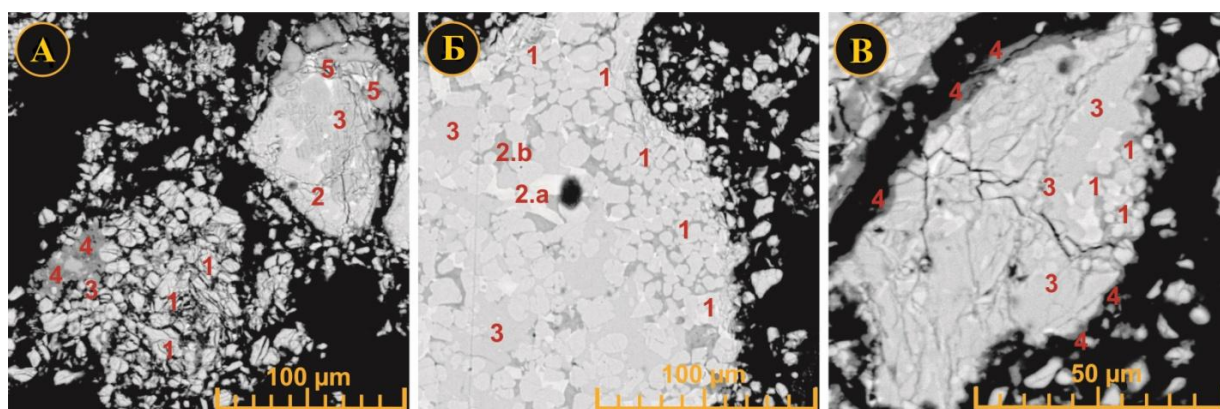


Рисунок 4.15 - Обратное рассеянные электронные изображения (BSE), показывающие микроструктурные характеристики шламов, полученных в результате процесса выщелачивания спека ($1360^\circ C$) с добавлением 1,5 % древесного угля, где: 1) силикаты кальция; 2) алюмосиликаты различного состава; 3) алюминаты кальция; 4) карбонат кальция; 5) оксид кальция

Анализ компонентов спека и соответствующего шлама показал, что компонент становится устойчивым при гидрометаллургической переработке, с содержанием в нем кремния от 2 % масс. Так, примесь кремния в алюминатах различного состава (как в одно- так и двухкальциевых) составляет порядка 1 % масс. При выщелачивании указанные составляющие растворяются, а в шламах сохраняются исключительно в случае экранирования их поверхности нерастворимыми компонентами, либо карбонатной массой. Алюмосиликатные составляющие, минимальная концентрация Si_b , которых от 2 % масс., не вскрываются и концентрируются в шламах. Составы основных компонентов спека, полученного при температуре $1360^\circ C$ с добавлением 1,5 % древесного угля, и соответствующего полученного шлама, приведены в таблице 4.9.

Таблица 4.9 - Элементный состав спека, полученного при температуре 1360°С с добавлением 1,5 % древесного угля, и шлама, полученного в процессе выщелачивания

Проба	Фаза	Состав, % масс.								
		Значение	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	O
Спек	Алюминат кальция	среднее	- ²	0,3	17,7	1,4	-	43,9	1,2	36,0
		Макс.	0,1	0,4	18,1	2,1	0,1	44,7	1,4	36,0
		Мин.	-	0,2	17,3	1,0	-	43,5	0,9	35,0
	Алюминат кальция типа - II ¹	среднее	0,2	0,4	24,2	0,3	0,3	36,3	1,0	37,0
		Макс.	0,3	0,6	25,9	1,1	0,6	43,7	1,3	38,0
		Мин.	0,1	0,3	18,1	0,1	-	34,2	0,9	36,0
	Силикат кальция	среднее	-	0,1	0,5	15,6	-	46,8	0,1	37,0
		Макс.	0,1	0,1	1,0	16,2	-	47,0	0,2	37,0
		Мин.	-	-	-	15,4	-	46,2	-	37,0
	Алюмосиликатные типа -I ¹	среднее	0,2	9,6	18,1	2,3	0,5	30,0	1,5	38,0
	Алюмосиликатные -II ¹	среднее	0,8	1,4	12,5	14,3	0,8	28,0	1,5	41,0
		Макс.	1,5	2,7	15,1	17,5	1,8	28,5	2,0	41,0
Мин.		0,5	0,7	7,8	12,8	0,3	26,9	1,2	40,0	
Шлам	Алюминат кальция	среднее	0,1	0,3	18,1	1,2	-	43,9	1,0	36,0
		Макс.	0,1	0,3	18,3	1,4	-	44,4	1,3	36,0
		Мин.	-	0,2	17,8	1,0	-	43,5	0,8	35,0
	Силикат кальция	среднее	-	-	-	16,1	-	46,8	-	37,0
		Макс.	-	0,1	0,1	16,2	-	47,0	0,1	37,0
		Мин.	-	-	-	16,0	-	46,7	-	37,0

n- количество пятен.

1 – указанные составляющие представлены как в образце спека, так и в образце шлама (составы совпадают в пределах погрешности анализа).

2 – «прочерк» указывает на отсутствие элемента в концентрациях от нижнего предела обнаружения детектора.

2) Часть алюминатов кальция (вскрывающихся компонентов) в спеках локализованы во внутренних областях многофазных структур, периферия которых представлена нерастворимыми силикатными и алюмосиликатными фазами (которые «экранируют» алюминаты от раствора). Эта структура проиллюстрирована на примере многофазной частицы шлама (рисунок 4.15А).

3) В некоторых случаях алюминаты кальция покрыты плотной карбонатной массой, препятствующей доступу раствора к поверхности частицы (рисунок 4.15А – выделенный участок и рисунки 4.15Б и 4.15В). В данном случае, речь идет не о фазовых недостатках исходного спека, а о диффузионных ограничениях непосредственно в процессе его гидрометаллургической переработки. Указанные процессы вносят минимальный «вклад», по сравнению с первыми двумя причинами. Эти предположения подтвердили результаты гранулометрического анализа полученного шлама, что объясняет увеличение размера частиц шлама за счет осаждения CaCO₃ на внешней поверхности нерастворимого шлама.

На рисунке 4.16 показаны карты распределения кальция, кремния и алюминия по объему типичной многофазной частицы спека. Как показано, Al концентрируется во внутренней части частицы, а периферия покрыта Si, что также считается основной составляющей малых частиц.

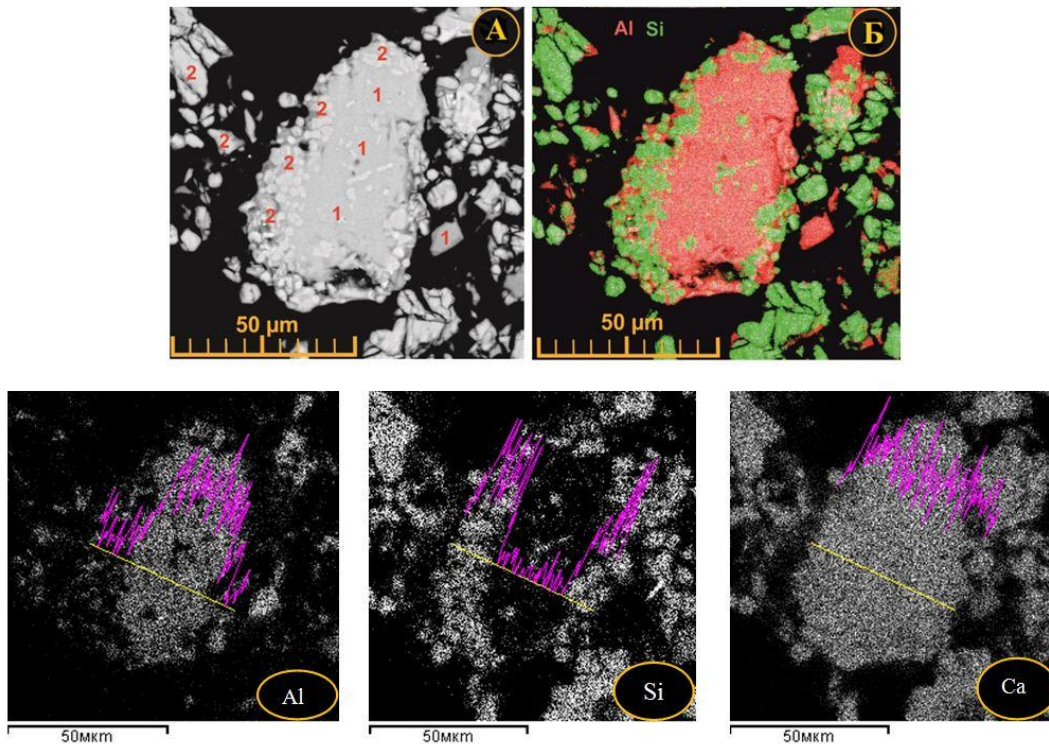


Рисунок 4.16 - А) Обратные рассеянные электронные изображения (BSE), показывающие типичную многофазную частицу спека, полученного при температуре 1360°C с добавлением 1,5 % древесного угля, где: 1) алюминаты, 2) силикаты; и Б) элементарная модальная карта, показывающая распределение Al и Si на типичной многофазной частице спека, полученного при температуре 1360°C.

Рисунки 4.17А и 4.17Б иллюстрируют микроструктуру спека, полученного с добавлением 4,0 % древесного угля при температуре 1250°C. Дальнейшее повышение дозировки угля (до 4 %) приводит к резкому снижению алюминатов в продукте. При этом обращает на себя внимание резкое, скачкообразное повышение содержания в спеке свободных оксидных компонентов (SiO_2 – в первую очередь, Al_2O_3 и CaO) и алюмосиликатов различного состава (с преобладанием составов с высоким содержанием кремния (более 2 % масс.)).

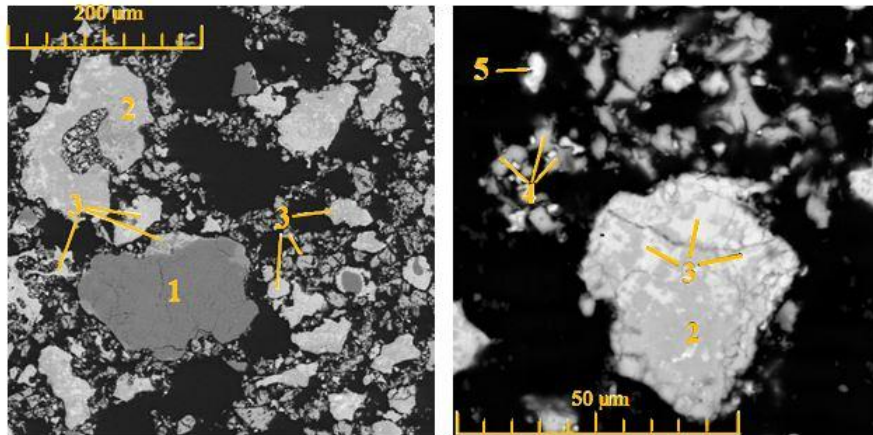


Рисунок 4.17 - Обратные рассеянные электронные изображения (BSE), показывающие микроструктурные характеристики спеков, полученных при 1250°C с добавлением 4,0 % древесного угля, где: 1) диоксид кремния; 2) алюминаты кальция; 3) алюмосиликаты вариантного состава (вплоть до составов силиката алюминия); 4) оксид кальция; 5) оксид алюминия

Влияние соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ на эффективность процесса саморассыпания в отсутствие углеродистой добавки

На рисунке 4.18 показано влияние молярного соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (силикатного модуля сырья) на эффективность процесса саморассыпания каолиновых руд разных месторождений. На рисунке 4.18А показан гранулометрический состав спека, полученного при спекании каолиновых руд. На рисунке 4.18Б показан размер частиц шлама, полученного после выщелачивания спека.

Полученные спеки можно классифицировать на три различные группы по размеру частиц: мелкодисперсные, средние и грубодисперсные соответственно. К первой группе относится спёк, полученный при спекании каолиновой руды из Трошковского месторождения. Он имеет самый мелкий размер частиц среди других групп. Ко второй группе относятся спёки, полученные при спекании каолиновой руды из месторождений БЛКПС2, БЛКПС3, Вади Калабша, БЛКПС-3Б, которые имеют средний размер частиц среди других групп. Третья группа включает в себя спек, полученный из спекающей каолиновой руды из БЛКПС1 месторождения, которая имеет самый крупный размер частиц среди других групп, как показано в таблице 4.10 и рисунке 4.18А.

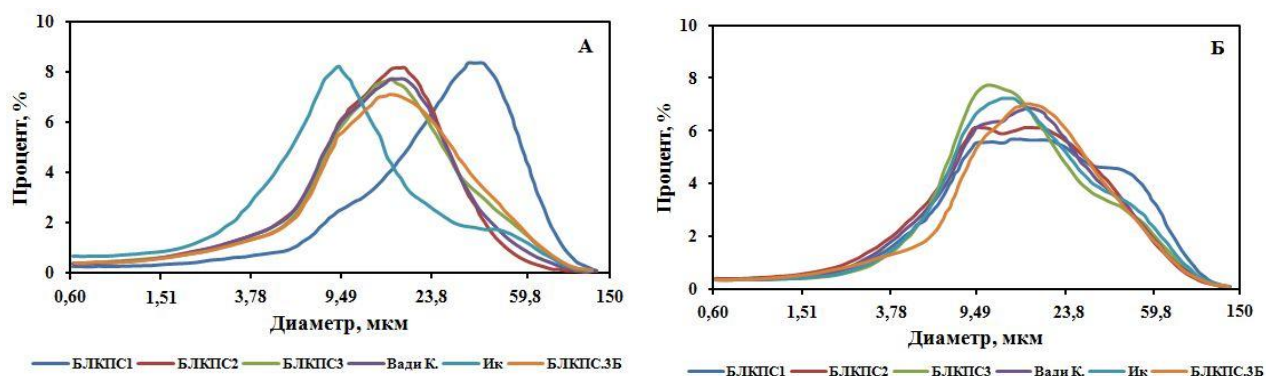


Рисунок 4.18 - Влияние соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ на эффективность процесса самораспыпания каолиновых руд разных месторождений

Таблица 4.10 Гранулометрический состав спека, полученного в результате спекания известняково-каолиновой шихты при спекании каолиновых руд разных месторождений при температуре 1360°C

Проба каолинита	Размер частиц, мкм								
	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%
БЛКПС1	8,87	15,0	21,1	27,0	33,0	39,3	46,3	55,1	68,7
БЛКПС2	4,53	8,13	10,6	13,1	15,9	18,9	22,4	27,2	35,5
БЛКПС3	4,95	8,69	11,2	13,9	16,7	20,1	24,4	31,4	45,5
Вади к.	4,65	8,18	10,7	13,2	16,1	19,2	23,1	28,4	38,5
Трошковское	3,20	5,28	7,06	8,70	10,3	12,3	15,4	21,1	36,9
БЛКПС.ЗБ	5,06	8,85	11,5	14,3	17,5	21,3	26,3	33,7	47,6

Показано, что каолиновая руда (БЛКПС1), имеющая наименьший силикатный модуль, имеет самый крупный размер частиц, что объясняет связь между силикатным модулем и возникновением процесса самораспыпания и, следовательно, размером частиц получаемого спека.

На рисунке 4.18Б показано, что происходит увеличение размера частиц шлама, несмотря на то, что размеры частиц спека были более мелкими. Это можно объяснить агломерацией мелких частиц карбоната кальция, которые осаждаются на поверхности частиц в остаточных силикатно-кальциевых шлаках.

При спекании известняково-каолиновой шихты из месторождения БЛКПС2 с добавлением угля и без него процесс самораспыпания не осуществляется так, как показано на рисунке 4.19. Это можно объяснить высоким содержанием примесей (Fe_2O_3 2,80 %, TiO_2 4,27 %, MgO 0,76 % и K_2O 1,20 %), которые содержатся в каолиновой руде, что является самым высоким содержанием среди всех каолиновых руд различных месторождений. Это подтверждает результаты, полученные ранее в работах [73, 76, 101,

152, 183, 184, 196, 197, 198], которые указывали на то, что увеличение содержания примесей в каолиновой руде отрицательно влияет на проведение процесса самораспыпания.



Рисунок 4.19 – Образцы известняково-каолиновой шихты после спекания с использованием каолина марки БЛКП2

Влияние соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ на эффективность процесса самораспыпания с добавлением древесного угля

На рисунке 4.20 показано влияние соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ на эффективность процесса самораспыпания каолиновых руд разных месторождений в случае добавления 1,5 % древесного угля. На рисунке 4.20А приведен гранулометрический состав спека, полученного при спекании каолиновых руд. На рисунке 4.20Б показан размер частиц шлама, полученного после выщелачивания спека.

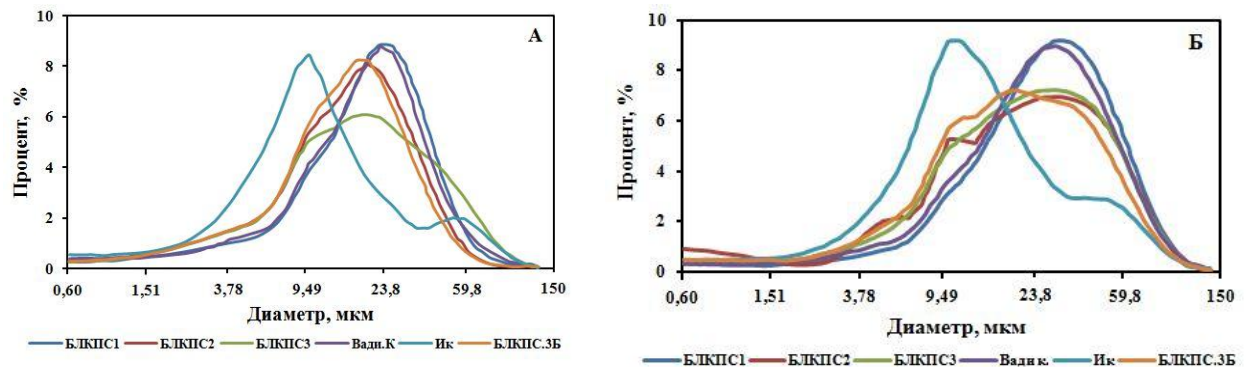


Рисунок 4.20 - Влияние соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ на эффективность процесса самораспыпания каолиновых руд разных месторождений с добавлением 1,5 % древесного угля

Полученные спеки можно классифицировать на две различные группы по размеру частиц: мелкодисперсные и средние. К первой группе относится спек, полученный при спекании каолиновой руды из Трошковского месторождения, который имеет самый мелкий размер частиц среди других групп. Ко второй группе относятся все остальные спеки, как показано в таблице 4.11 и рисунке 4.20А.

Таблица 4.11 Гранулометрический состав спека, полученного в результате спекания известняково-каолиновой шихты при температуре 1360°C с добавлением 1,5 % древесного угля

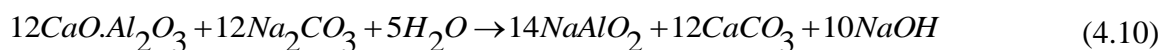
Проба каолинита	Размер частиц, мкм								
	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%
БЛКПС1	6,21	10,7	14,3	17,7	20,9	24,5	28,6	34,0	42,6
БЛКПС2	4,52	8,27	11,0	13,8	16,8	20,0	23,7	28,7	36,9
БЛКПС3	4,51	8,18	11,0	14,2	17,9	22,4	28,4	37,4	52,3
Вади к.	5,59	10,0	13,4	16,8	20,1	23,6	27,7	33,1	42,9
Трошковское	3,63	5,68	7,37	8,90	10,5	12,5	15,9	23,6	43,7
БЛКПС.ЗБ	4,32	7,98	10,6	13,1	15,8	18,7	22,1	26,8	34,8

На рисунке 4.20Б показано, что увеличение размера частиц шлама, по сравнению с более мелкими частицами его спека. Это можно объяснить агломерацией мелких частиц карбоната кальция, которые осаждаются на поверхности частиц в остаточных силикатно-кальциевых шламах.

4.2 Поиск предпочтительного режима выщелачивания каолинового спека

Регрессионный анализ результатов реализации матрицы планирования (таблица 3.5) показывает, что извлечение Al_2O_3 отличается высокой зависимостью от всех технологических факторов и низкой стабильностью для данного многофакторного пространства при времени выщелачивания 5 мин., что, в целом, характерно для начального периода многих гетерогенных процессов особенно в условиях сложного последовательно-параллельного механизма, рисунок 4.21.

Характерной особенностью установленной зависимости является наличие пространственного максимума с разнонаправленным влиянием температуры процесса и концентрации содового раствора, что можно объяснить подобным же эффектом, хорошо известным из теории и практики каустификации соды известковым молоком. Это позволяет предположить ключевое влияние показателей каустификации содового раствора в начальный период выщелачивания каолинового спека. Формальный признак многостадийности и сложности механизма выщелачивания каолинового спека, прежде всего, связан с высокой молекулярностью суммарного уравнения выщелачивания при наиболее вероятной кинетике химических взаимодействий не выше второго порядка (уравнения 4.10):



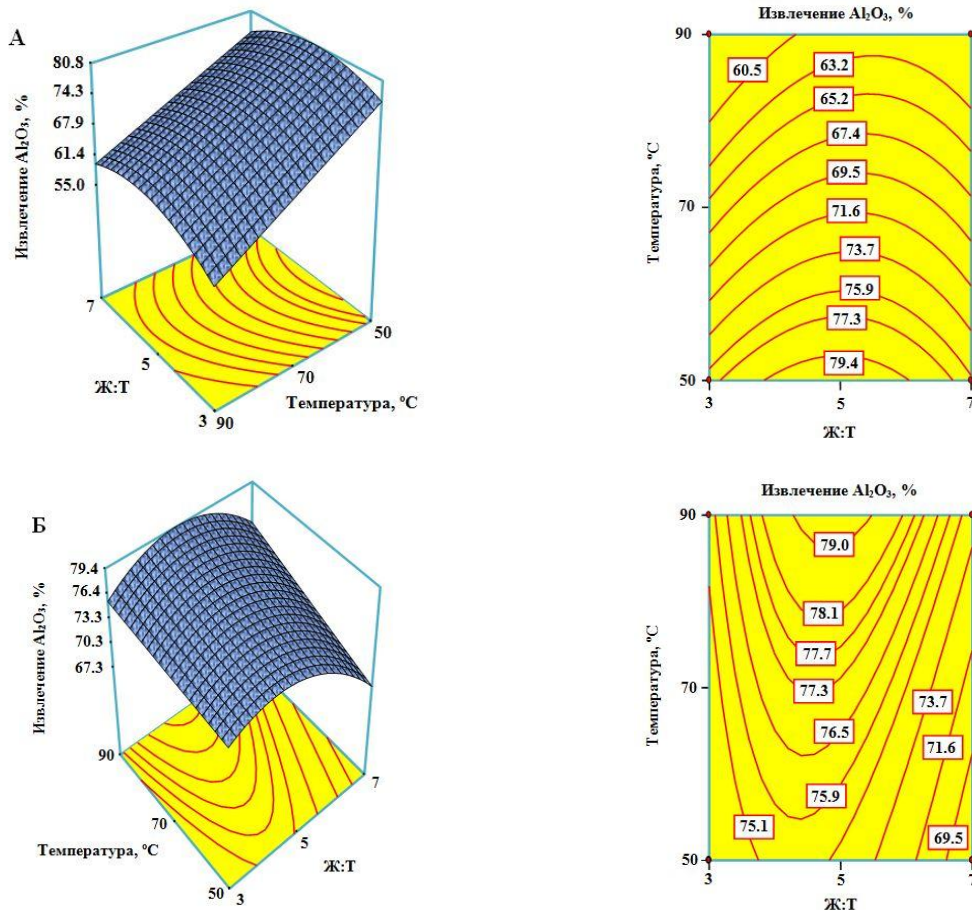


Рисунок 4.21 - Зависимость извлечения оксида алюминия от температуры процесса и Ж:Т для времени выщелачивания 5 мин при концентрации содового раствора А) 140 г/л и Б) 100 г/л

Таким образом, данное взаимодействие должно иметь значительное количество элементарных стадий с пониженной молекулярностью, последовательность которых в первом приближении может включать гидратацию и ступенчатый гидролиз алюмината кальция, каустификацию соды, растворение гидроксида алюминия каустической щёлочью и, наконец, развитие вторичных взаимодействий при участии продуктов растворения $\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Значительно большей стационарностью обладают показатели выщелачивания для времени 15 и 25 минут, что позволяет выделить область с отношением Ж:Т = 7/1, пониженной концентрацией соды и температурой на уровне 50°C, как отвечающую максимальному извлечению Al₂O₃ - 81,6 %, рисунки 4.22 и 4.23.

В целом, анализ результатов показал невозможность их адекватного описания с помощью линейной математической модели, которой должна соответствовать плоскость в четырёхмерном пространстве без учёта временного фактора, что в полной мере

демонстрируют поверхности отклика для постоянного времени процесса и постоянной величины одного из переменных факторов (таблица 3.5).

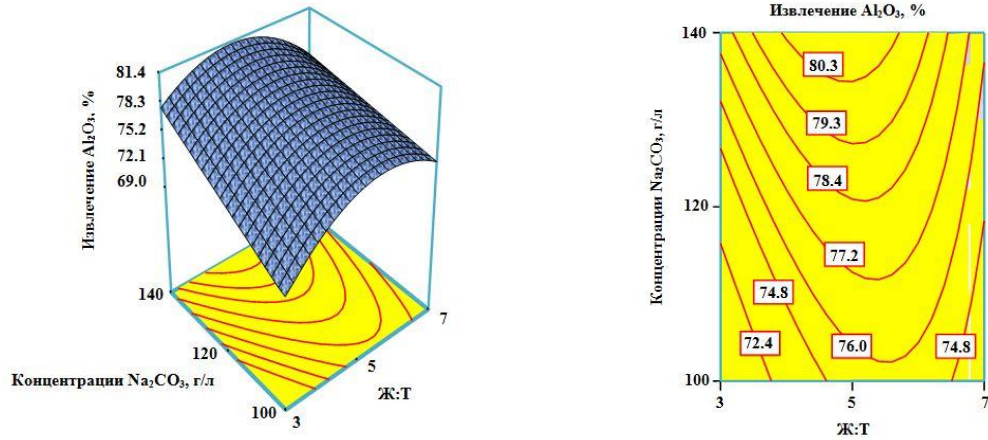


Рисунок 4.22 - Зависимость извлечения оксида алюминия от концентрации содового раствора и Ж:Т для времени выщелачивания 15 мин при температуре процесса 50°C

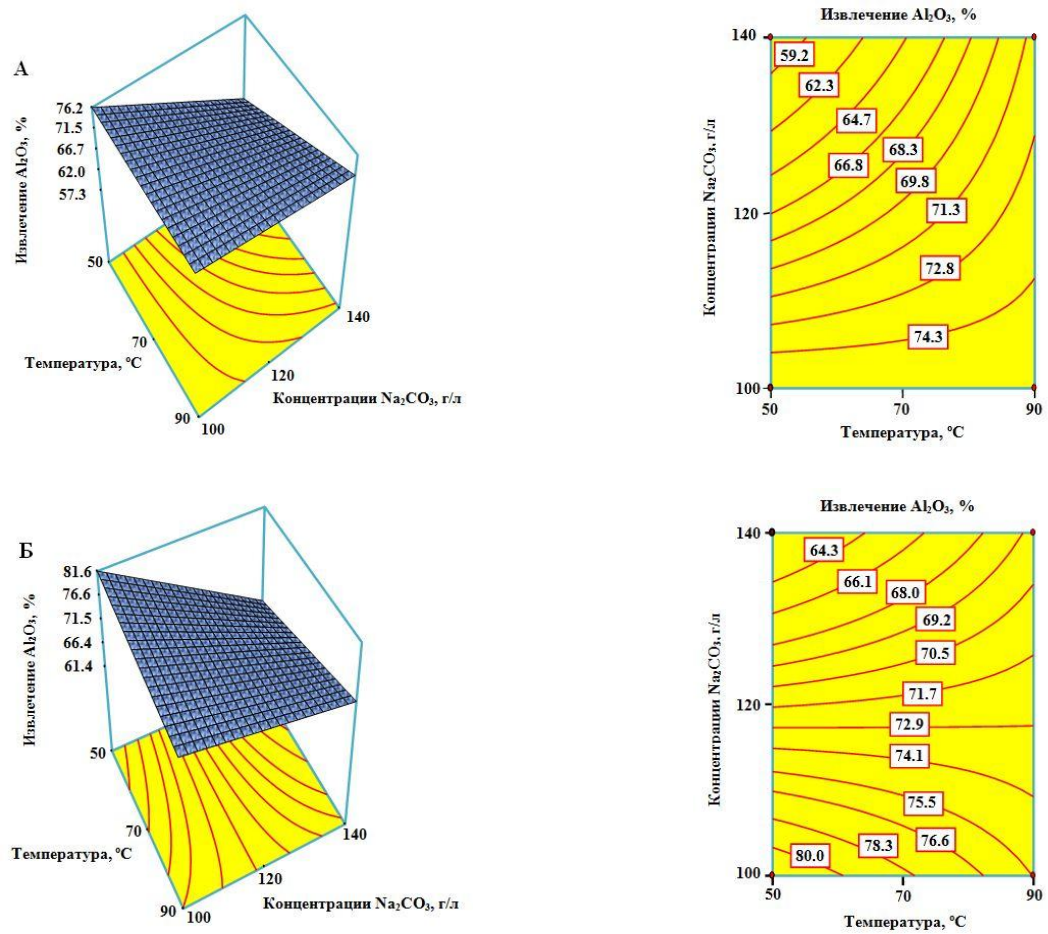


Рисунок 4.23 – Зависимость извлечения оксида алюминия от концентрации содового раствора и температуры процесса для времени выщелачивания 25 мин. при А) Ж:Т = 3, Б) Ж:Т = 7

В этой связи на рисунках 4.21 - 4.23 приведены лишь наиболее характерные зависимости, представляющие собой частные разрезы в пятимерном пространстве параметр - факторы и их проекции на двухмерное пространство, что позволяет установить форму изопараметрических линий с равной величиной извлечения оксида алюминия в зависимости от двух переменных факторов. С учётом ограничений, которые накладывают выбранные интервалы варьирования и линейная матрица планирования, заметный интерес представляет проведение оптимизационного исследования для направленного выхода в область максимальных показателей извлечения в принятом многофакторном пространстве.

Данный этап исследований проводился с использованием метода покоординатной оптимизации для последовательного определения значений режимных показателей выщелачивания, обеспечивающих максимальное извлечение Al_2O_3 . С этой целью на первом этапе исследования уточнялась величина концентрации содового раствора в узком диапазоне значений от 50 до 90 г/л с шагом 10 г/л при постоянной температуре процесса $70^\circ C$ и отношении жидкого к твёрдому в пульпе 5/1, для времени выщелачивания 15 минут. Максимальное извлечение, достигнутое в этих условиях, составило 77,60 % при концентрации содового раствора 80 г/л (таблица 4.12 и рисунок 4.24).

Таблица 4.12 - Влияние концентрации содового раствора на степень извлечения глинозема в раствор.

Температура, $^\circ C$	Ж:Т	Время, минут	$[Na_2CO_3]$, г/л	Извлечение Al_2O_3 , %
70	5	15	50	74,5
			60	75,4
			70	75,5
			80	77,6
			90	76,2

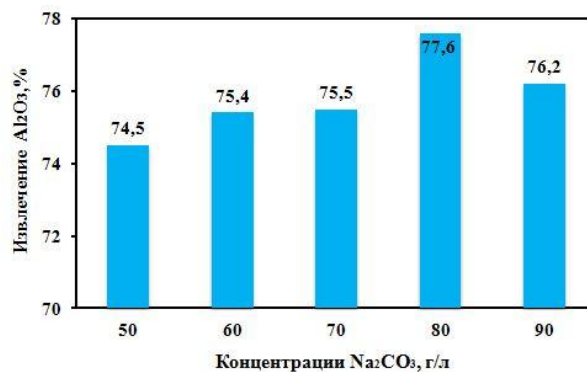


Рисунок 4.24 - Влияние концентрации содового раствора на степень извлечения глинозема в раствор, при $t = 70^\circ C$, Ж:Т = 5 и времени выщелачивания 15 минут

Это позволило перейти к отработке следующего технологического параметра – температуры, которая изменялась в диапазоне от 50 до 90°C с шагом 10°C. Данное исследование подтвердило, что в выбранном интервале значений температур, ранее установленная величина извлечения 77,60 % является наибольшей и достигается при температуре 70°C. При этом как рост, так и снижение температуры до граничных значений понижает извлечение до уровня 75,4 - 74,6 % при минимальной величине 74,2 %, (таблица 4.13 и рисунок 4.25).

Таблица 4.13 - Влияние температуры процесса выщелачивания на степень извлечения глинозема в раствор

Ж:Т	Время, минут	[Na ₂ CO ₃], г/л	Температура, °С	Извлечение Al ₂ O ₃ , %
5	15	80	50	75,2
			60	75,4
			70	77,6
			80	74,6
			90	74,2

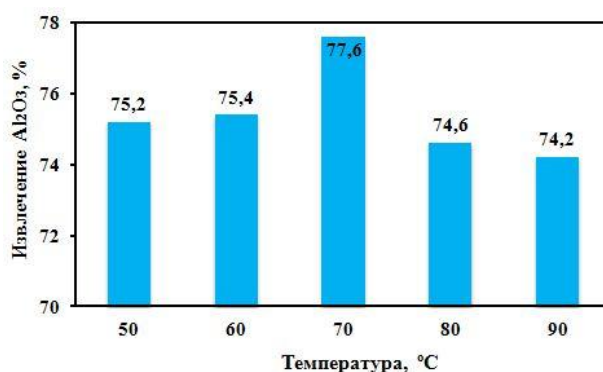


Рисунок 4.25 - Влияние температуры процесса выщелачивания на степень извлечения глинозема, при Ж:Т = 5, C_{Na₂CO₃} = 80 г/л и времени выщелачивания 15 минут

Дальнейшее исследование было направлено на отработку предпочтительной концентрации твёрдого в пульпе, которое выполнялась при постоянных значениях ранее установленных параметров ведения процесса, а отношение жидкого к твёрдому изменялось в диапазоне от 3/1 до 6/1 с шагом в 1/1 кг/кг. Максимальное извлечение достигнутое в этих условиях составило 79,3 % при Ж:Т = 4:1, что соответствует весовой концентрации твёрдого в пульпе 20 % при заметном снижении извлечения с повышением концентрации до 25 % (Ж:Т = 3:1) и хорошо согласуется с ранее полученными результатами (таблица 4.14 и рисунок 4.26).

Таблица 4.14 - Влияние отношения жидкого и твердого в пульпе на степень извлечения глинозема в раствор

Время, минут	[Na ₂ CO ₃], г/л	Температура, °С	Ж:Т	Извлечение Al ₂ O ₃ , %
15	80	70	3	75,8
			4	79,3
			5	77,9
			6	77,6

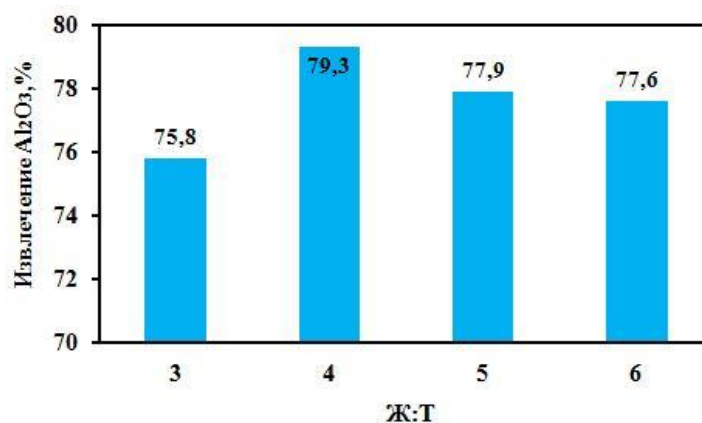


Рисунок 4.26 - Влияние отношения жидкого и твердого в пульпе на степень извлечения глинозема в раствор

Ввиду сложного механизма процесса, отработка его предпочтительной продолжительности производилась путём снятия кинетических кривых в интервале температур от 50 до 80°С с шагом 10°С для временного диапазона от 5 до 25 минут с шагом 5 минут, рисунок 4.27. Необходимость такого исследования связана с известным ограничением метода покоординатной оптимизации, в основе которого лежит гипотеза о независимости влияния переменных факторов на параметр оптимизации, что справедливо далеко не во всех случаях и не может быть принято в отношении температуры и продолжительности процесса при лимитирующей роли стадии химического взаимодействия. Приведённые кривые в полной мере подтверждают сложный механизм процесса выщелачивания и с нашей точки зрения, в достаточной степени, отражают изменения в соотношении скорости первичных и вторичных взаимодействий при участии алюминия, в том числе в условиях смены их лимитирующей стадии. Полученные результаты позволяют отдать предпочтение режиму, обеспечивающему получение не только высоких, но и стабильных во времени показателей, чему в наибольшей степени отвечает температура в 50°С для времени процесса около 15 мин, что соответствует

величине извлечения оксида алюминия от 85,20 % до 84,90 % для временного интервала от 10 до 20 мин. (таблица 4.15 и рисунок 4.27).

Таблица 4.15 - Влиянии времени выщелачивания на извлечение глинозема в раствор в зависимости от температуры 50°C до 80°C

[Na ₂ CO ₃], г/л	Ж:Т	Температура, °С	Извлечение Al ₂ O ₃ , %				
			5	10	15	20	25
80	4	50	76,6	85,2	84,7	84,9	84,9
		60	76,9	78,4	84,0	80,3	79,8
		70	78,8	77,6	79,3	77,6	80,0
		80	77,3	77,6	80,8	76,6	78,2

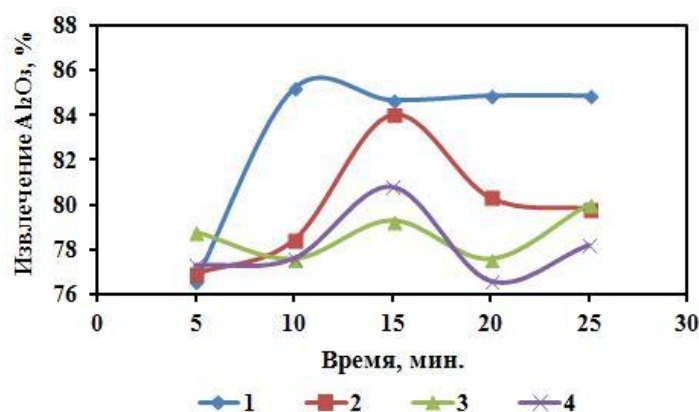


Рисунок 4.27 - Кинетика извлечения оксида алюминия из слёка при температуре процесса: 1 - 50; 2 - 60; 3 - 70; 4 - 80°C

Анализ проведенных экспериментальных исследований позволил определить наилучшие параметры процесса выщелачивания, при которых достигается максимальная степень извлечения глинозема в раствор: температура – 50°C, концентрация содового раствора 80 г/л, отношение твердого в пульпе 4 и время выщелачивания 10 минут. Данные условия могут быть рекомендованы как оптимальные (наилучшие) условия для стадии выщелачивания при переработки каолина на глинозем и попутную продукцию.

4.3 Влияние силикатного модуля сырья ($v\text{SiO}_2/v\text{Al}_2\text{O}_3$) на извлечение оксида алюминия

Влияние силикатного модуля ($v\text{SiO}_2/v\text{Al}_2\text{O}_3$) на процент извлечения глинозема было исследовано на примере вскрытия каолиновой руды отличающейся химическим составом и принадлежащей к различным регионам мира. В соответствии с химическим составом каолиновой руды (таблица 3.1), силикатный модуль образцов изменялся от 2,36 до 2,78, а показатели их переработки приведены в таблице 4.16.

Таблица 4.16. Зависимость химического извлечения Al_2O_3 из спеков от силикатного модуля каолиновой руды с добавлением угля и его спекания при температуре 1360°C

Температура спекания, °С	Дозировка углеродсодержащей добавки, %	Извлечение Al_2O_3 , %	Изменение извлечения, %	Силикатный Модуль сырья, ($vSiO_2/vAl_2O_3$)	Тип углеродсодержащей добавки
1360	0,0	85,2	-	2,78	Древесный уголь марки А (ГОСТ 7657-84)
1360	1,5	89,3	4,1	2,78	
1360	2,5	86,5	1,3	2,78	Обожжённые аноды (ТУ 1913-001-0020092-95)
1360	0,0	89,4	-	2,36	Древесный уголь марки А (ГОСТ 7657-84)
1360	1,5	93,5	4,1	2,36	

На рисунке 4.28 представлена зависимость химического извлечения Al_2O_3 при выщелачивании спеков согласно данным таблицы 4.16, что позволяет показать существенное влияние силикатного модуля на показатели вскрытия алюмосиликатного сырья способом спекания. При этом без добавления древесного угля и с уменьшением силикатного модуля с 2,78 до 2,36 процент извлечения оксида алюминия увеличивается с 85,2 % до 89,4 %. С другой стороны, вскрытие указанных проб каолинового сырья с введением в состав шихты 1,5 % масс. древесного угля, оказывает положительное влияние на показатели процесса с ростом извлечения Al_2O_3 соответственно до 89,3 и до 93,5 %.

Полученные данные позволяют кардинально изменить сложившееся мнение о невозможности переработки низкокачественных алюмосиликатов с высокими показателями по извлечению оксида алюминия и выходом глинозёма в целом. Также, показана возможность использования любого сорта каолиновой руды для извлечения глинозёма с использованием этого метода. Эти результаты полностью согласуются с ранее полученными данными о возможности эффективной переработки алюмосиликатов с извлечением Al_2O_3 на уровне 84-85 % даже при использовании низкосортного сырья с содержанием в нём Al_2O_3 от 29-30 % до 17,5 %, но при этом сохраняется определяющее влияние силикатного модуля на величину извлечения Al_2O_3 [48].

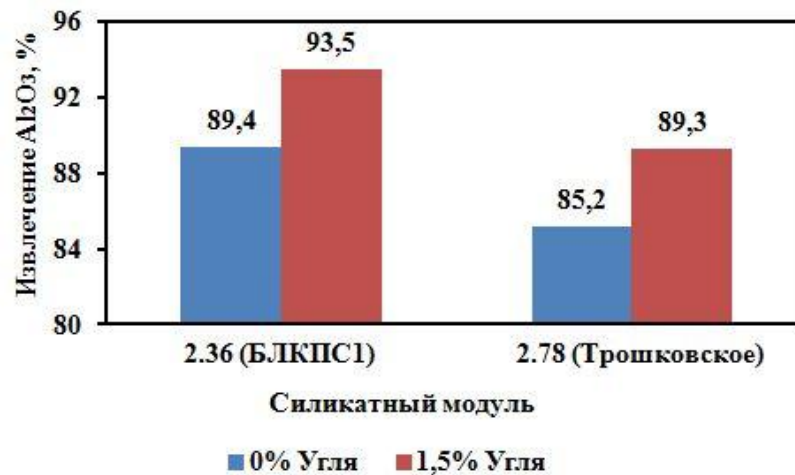


Рисунок 4.28 - Зависимость химического извлечения Al_2O_3 из спеков от силикатного модуля в каолиновой руде с добавлением древесного угля и его спекания при $1360^{\circ}C$

4.4 Выводы по Главе 4

- Экспериментально установлено активирующее влияние углеродсодержащей добавки на показатели спекания известняково-каолиновой шихты и химического извлечения Al_2O_3 из полученных продуктов, что обеспечивает рост извлечения Al_2O_3 более 7 % при содержании углерода в шихте от 1,5 до 3,0 % в зависимости от природы углеродистого материала, удельный расход которого можно объяснить его химической активностью в отношении окислительных процессов;

- Извлечение оксида алюминия в зависимости от количества углеродистой добавки характеризуется наличием максимума независимо от её природы и температуры процесса, что объясняется комплексным характером влияния углерода на состав, свойства и показатели переработки спека. При этом положительный эффект имеет ограничение в связи с формированием термодинамически прочного и трудновскрываемого геленита и муллита в процессе спекания;

- Показано, что спекание шихты с добавкой углерода обеспечивает формирование плохо окристаллизованной структуры продуктов в результате пониженной метастабильной устойчивости белита к фазовому переходу $\beta-C_2S$ в $\gamma-C_2S$. При этом эффект саморассыпания начинает проявляться при более низких температурах спекания, сопровождается повышенной аморфизацией фаз, характеризуется увеличенным выходом мелких фракций спека и способствует росту химического извлечения оксида алюминия;

- Установлено, что в исследованном диапазоне режимных показателей выщелачивания каолиновых спеков для концентрации содового раствора 120 ± 20 г/л,

температуры выщелачивания 70 ± 20 °С, отношения Ж:Т в пульпе 5 ± 2 кг/кг и продолжительности процесса от 5 до 25 мин., извлечение оксида алюминия в раствор является сложной функцией указанных факторов и изменяется по результатам экспериментального исследования в диапазоне от минимального значения 54,7 % до максимального 85,2 %, что говорит о высокой чувствительности процесса к условиям его осуществления и значимости всех переменных факторов;

- Показана возможность результативного использования метода математического планирования и пошаговой оптимизации применительно к исследованию процесса выщелачивания каолинового спёка. В то же время показатели выщелачивания не являются линейной функцией изученных переменных факторов, имеющих взаимозависимость и оказывающих совместное влияние на результаты выщелачивания;

- Сложность установленных связей и зависимостей может объясняться многостадийностью последовательно параллельного механизма выщелачивания, в том числе в связи с развитием процессов гидратации и ступенчатого гидролиза алюмината кальция, каустификации соды, растворения гидроксида алюминия каустической щёлочью и вторичных взаимодействий при участии продуктов растворения $\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$;

- Установлено существенное влияние силикатного модуля каолинового сырья, как одного из определяющих факторов его качества, на показатели извлечения Al_2O_3 , что полностью согласуется с ранее полученными данными для вскрытия щелочных алюмосиликатов. При этом использование сырья с силикатным модулем 2,36 обеспечило достижение максимальной величины извлечения Al_2O_3 , составившего 93,5 %.

ГЛАВА 5 РАЗРАБОТКА АППАРАТУРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ ДЛЯ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ИЗВЕСТНЯКОВО-КАОЛИНИТОВЫХ ШИХТС ВВЕДЕНИЕМ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ДОБАВОК

Разработка аппаратурно-технологических решений для переработки каолиновых руд для условий Египта была проведена с учётом особенностей минерально-сырьевой базы и существующего производственного комплекса. При этом принципиальные технологические решения для переработки каолина способом спекания можно считать достаточно хорошо отработанными с учётом известного производственного опыта переработки алюмосиликатов в рамках комплексной переработки нефелинового сырья, которая дополняется опытом цементного производства, в том числе при переработке белитовых шламов. Это позволяет полноценно использовать имеющиеся близкие аналоги по приготовлению двух-трёх или более сложных по составу шихт применительно к существующим схемам производства портландцемента, которые в наиболее простом варианте связаны с приготовлением двухкомпонентных смесей на основе известкового и силикатного компонента. Таким образом, данная схема является ближайшим аналогом для приготовления шихты с использованием известняка и глинистого компонента, которая применительно к условиям глинозёмного производства должна дополняться введением оборонных материалов и активирующих или минерализующих добавок. С учётом производственного опыта могут рассматриваться два варианта приготовления сырьевых смесей на основе мокрого и сухого способа, рисунке 5.1 [2].

В технологической схеме комплексной переработки каолиновой руды для глинозёмного производства большое значение имеет процесс приготовления исходной сырьевой смеси, содержащей каолин, известняк и углеродсодержащие добавки, с заданным химическим и гранулометрическим составом с учётом заметной доли затрат по этому переделу в структуре себестоимости глинозёма, составляющей около 30 % [30]. При выборе рациональной схемы подготовки сырья необходимо преследовать цель максимального извлечения полезных компонентов при последующей переработке. Особенностью процессов подготовки сырьевой шихты в глинозёмной промышленности является раздельное и на определенной стадии совместное измельчение разнопрочных компонентов (каолиновой руды, известняка, активирующих и энергетических добавок) с целью дальнейшего измельчения до требуемых размеров и гомогенизации состава материала с получением заданного соотношения классов крупности в сырьевых смесях. Таким образом, приготовление смесей с однородным химико-минералогическим составом

с заданными гранулометрическими характеристиками является одной из наиболее сложных задач, обусловленных использованием разнопрочных материалов, в том числе отличающихся исходным гранулометрическим составом [3].

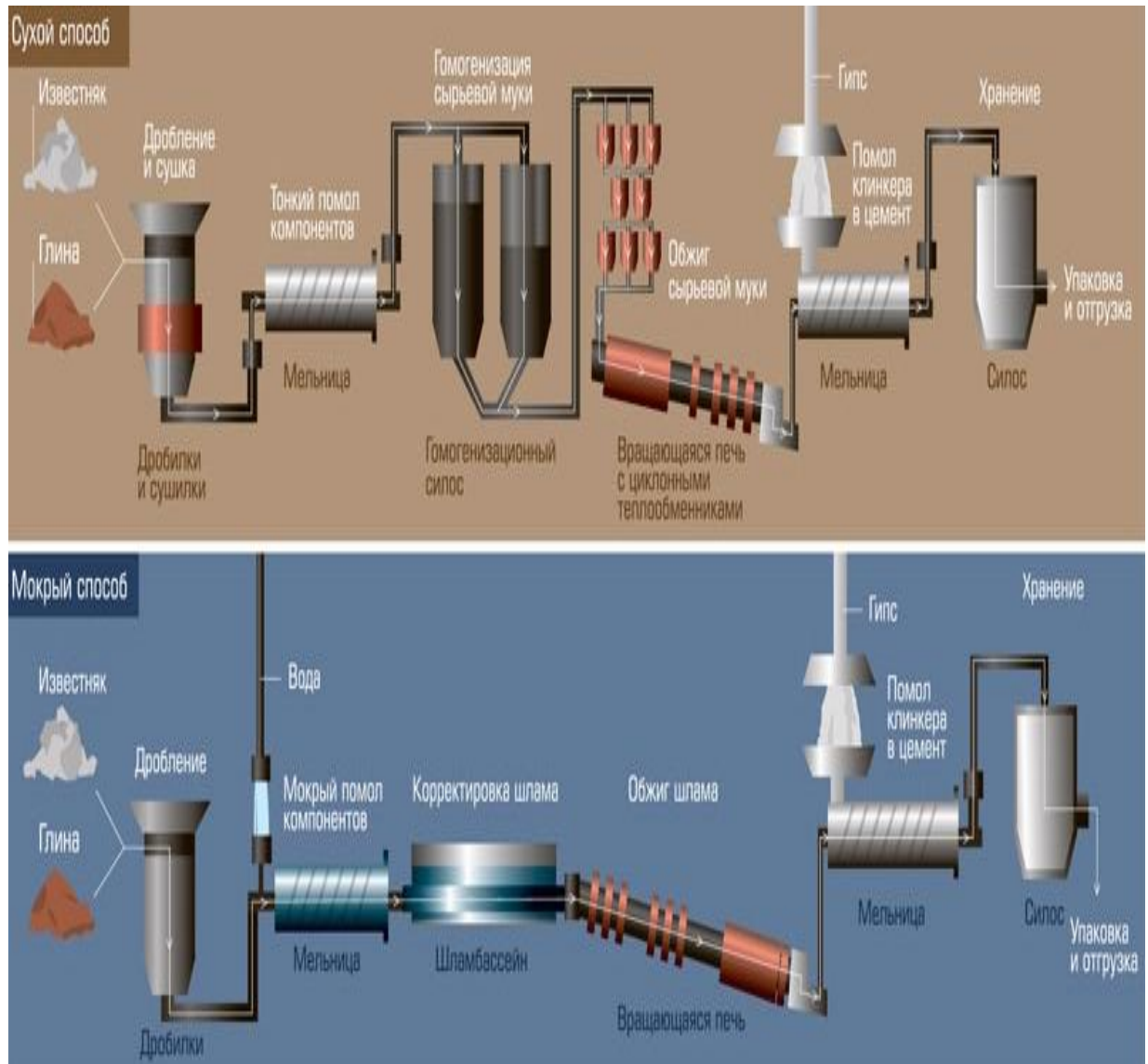


Рисунок 5.1 – Аппаратурно-технологические решения для производства портландцемента с использованием схемы мокрого и сухого приготовления сырьевой смеси [2]

Разработка аппаратно-технологических решений для переработки каолиновых руд на территории Египта может быть рассмотрена на примере переработки каолиновой руды из месторождения Вади Калабша (Арабская Республика Египет). Химический состав руды данного месторождения представлен в таблице 3.1. На рисунке 5.2 приведена принципиальная технологическая схема переработки каолинового сырья с указанием основных материальных потоков на 1 тонну глинозёма.

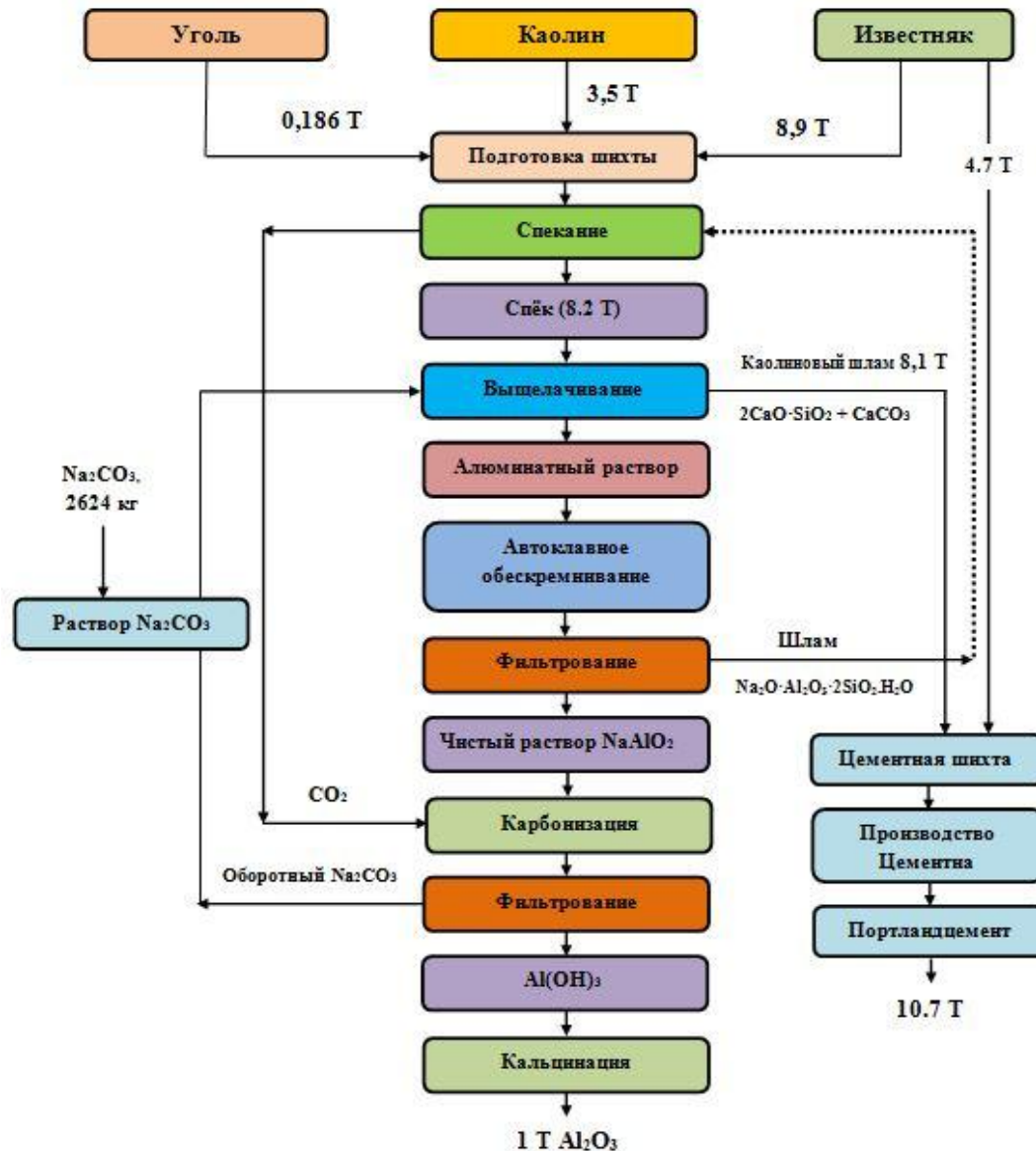


Рисунок 5.2 – Принципиальная технологическая схема переработки каолинового сырья с указанием основных материальных потоков на 1 тонну глинозёма

5.1 Мокрый способ приготовления известняково-каолиновой шихты

Предлагаемый вариант в основных чертах аналогичен хорошо известному способу приготовления известняково-нефелиновой шихты, естественно с поправкой на имеющие различия в твёрдости и крупности исходных материалов [3]. Принципиальная технологическая схема приготовления известняково-каолиновой шихты приведена на рисунке 5.3. Данная схема хорошо себя зарекомендовала себя в производственных условиях. Сначала дроблёная каолиновая руда поступает на склад и выгружается в параболический бункер. Затем системой ленточных транспортеров она подается либо непосредственно в производство, через бункер над репульпаторами (цепные мешалки), либо на склад в силосные баки. Из силосного склада каолиновая руда подается

непосредственно на участок приготовления шихты. Поскольку твердость каолиновых и известняковых руд близка друг к другу, то их измельчение происходит в одну стадию или с последующим домолом для окончательной доводки фракционного состава до требуемых значений. Как показывает практика такая схема позволяет устойчиво получать шихту удовлетворяющую остатку на сите 80 мкм не более 5-7 % согласно данным производственного комплекса в г. Пикалёво Ленинградской обл. Загрузка руды происходит аналогично схеме на рисунке 5.3. С учётом близости прочностных характеристик углеродистых материалов к прочности используемых в данной схеме минеральных компонентов можно рассчитывать на достижение требуемого гранулометрического состава измельчённой шихты и при введении этой активирующей добавки, содержание которой согласно ранее приведённым материалам должна находиться в диапазоне 1,5-2,5 %, т.е. по количеству не является определяющей в составе шихты.



Рисунок 5.3 - Принципиальная технологическая схема приготовления известняково-каолиновой шихты, мокрый способ

Известняк поступает в производство в исходном виде (20-50 мм) и выгружается в бункер приемного устройства. Из приемных бункеров системой ленточных конвейеров он подается в бункеры над мельницами. Каждая мельница имеет свой бункер. Размол известняка осуществляется в шаровых однокамерных мельницах размером $\varnothing 2,2 \div 2,4 \times 13$ м, которые в зависимости от крупности и твердости могут перерабатывать от 80 до 120 т/ч известняка. Измельчение известняка ведется вместе с жидкими и твердыми оборотными продуктами гидрохимических переделов глинозёмного производства. Влажность пульпы после мельниц находится в пределах 33-37 %. Контроль влажности после каждой мельницы регулируется путем изменения положения сбрасывающего ножа тарельчатого питателя. Количество вводимой промводы определяется заданной влажностью

паспортной шихты. Количество промывной воды рассчитывается по уравнениям материального баланса на основе полученной информации. После мельниц известняковая пульпа собирается в бассейн и усредняется с помощью секционного эрлифтного устройства. Известняковая пульпа, исходя из условий рациональной переработки сырья на последующих переделах, должна иметь остаток на сите № 0,09 по ГОСТ 3584-73 не более 30 %. Из бассейна пульпа подается в репульпатор, в который с помощью вибропитателя дозируют каолиновую руду. Для доведения полученной смеси по влажности до нормы ($30 \pm 0,5$ %) в репульпатор при необходимости может вводиться оборотная промывная вода. Дозировка каолиновой руды, угля и оборотной промывки ведется по результатам химического анализа шихты и ее влажности на входе в сборный бассейн.

Совместное измельчение известняка, каолиновой руды и угля может выполняться в однокамерных мельницах размером $2,6 \times 13$ м, загруженных цельбепсом. При этом в зависимости от хрупкости и твердости каолиновой руды производительность мельниц домола может колебаться в определенных пределах. После мельниц известняково-каолиновая пульпа поступает в бассейн для усреднения и хранения. Паспортная шихта из сборных бассейнов через расходные мешалки по закольцованному трубопроводу подается на печи спекания с учётом соответствия установленным ранее молярным соотношениям, химическому составу и влажности шихты обеспечивающей её жидкотекучесть. Последний показатель не рассматривался в выполненном исследовании, и требует дополнительного изучения, но с учётом переработки близких по реологическим свойствам портландцементных и бокситовых шихт можно предполагать, что допустимая влажность шихты будет находиться на уровне 35-39 %. Предлагаемая мокрая технология приготовления и спекания известняково-каолиновой смеси в целом аналогична существующей технологии мокрого спекания при переработке Кольских нефелиновых концентратов на Пикалёвском глинозёмном заводе, которая включает ряд хорошо отработанных этапов для приготовления шихты, её спекания, выщелачивания спека и промывки шлама, что обеспечивает приемлемые показатели вскрытия сырья.

5.2 Предлагаемый сухой способ приготовления известняково-каолиновой шихты

Опыт производства цемента, применительно к спеканию известняково-нефелиновой шихты, охватывает всю технологическую схему получения сухого цемента – от дробления сырья до охлаждения продукта (рисунок 5.4) [2].



Рисунок 5.4 - Упрощенная технологическая схема для сухой технологии цементной промышленности [2]

При производстве портландцемента с приготовлением сухой сырьевой смеси химический контроль сырья осуществляется с помощью анализаторов сыпучих материалов и гомогенизирующих хранилищ. После измельчения и сушки сырьевой смеси ее состав можно поддерживать с помощью рентгеновских анализаторов в режиме реального времени. В результате получается хорошо гомогенизированное сырье, готовое к обжигу.

Установка печи кипящего слоя, циклонов и соответствующих приборов вместе с системой управления обеспечивает контроль на каждой стадии процесса и позволяет управлять технологическими параметрами (температура, давление). Поскольку материал в печи кипящего слоя подвешен в воздушном потоке, каждая частица предварительно нагревается и прокаливается. Степень прокаливанию напрямую связана с температурой прокаливателя и поэтому является очень важным параметром. В результате получается хорошо гомогенизированный и прокаленный материал, готовый к спеканию. Также улучшается управление технологическим процессом, по сравнению с мокрым способом.

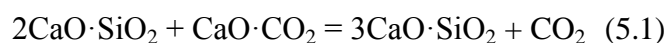
Основным стимулом для перехода на сухую технологию в цементной промышленности стало повышение энергоэффективности. Расход тепла снижается на 50 % по сравнению с мокрым цементным производством.

По результатам лабораторных исследований были определены предпочтительные гранулометрические характеристики сырьевых материалов (калина и известняка) для достижения наилучших показателей спекания. При этом для измельченного каолина остаток на сите 90 мкм не должен превышать 5 %, а для известняка не более 13 % [96].

Замкнутая система шаровой мельницы отлично подходит для измельчения каолин с учётом его физических и реологических свойств. После измельчения, путем пневматического смешивания готовится конечная сырьевая смесь, состоящая из трех компонентов: каолина, известняка и оборотных продуктов. Смешивание происходило в псевдооживленном слое, где индуцируются локальные зоны высоких скоростей для активации смешивания и создания гомогенизированной смеси. Предполагаемая система сухого приготовления известняково-каолиновой шихты и её спекания в принципе идентична промышленно эксплуатируемой системе, используемой в цементной промышленности. Она состоит из 3-ступенчатого подогревателя с кальцинатором и вращающейся печи. Кроме охладителя продукта к кальцинатору подключается воздуховод. Эти две части оборудования являются частью стабилизации температурного профиля и снижения расхода топлива, так как большая часть воздуха расходуется для горения как для основной горелки, так и для кальцинатора предварительно нагревается этими функциями.

Время удержания твердого материала в печи кипящего слоя составляет всего несколько секунд, в то время как во вращающейся печи оно было до 1 часа. Это значительно меньше, чем два с половиной часа пребывания в Пикалево. Ожидается, что время удержания в промышленной эксплуатируемой системе может быть сокращено еще больше, поскольку присутствуют функции, описанные выше; охладитель продукта и третичные воздуховоды, что приводит к более стабильной работе. Для цементной печи время удержания твердого материала составляет в общей сложности около 30 минут.

Решение второго вопроса во многом связано с особенностями переработки каолинового сырья способом спекания, позволяющим получать шлам практически мономинерального состава и отвечающего стехиометрии ортосиликата кальция с кристаллической структурой белита [1, 2, 3, 30, 69]. Это делает высокоэффективным его использование в производстве портландцемента путем обжига с известняком, в результате чего происходит образование гидравлически активного компонента - алита - в соответствии со стехиометрией (уравнения 5.1) [1, 53]:



Эффективность использования каолинового шлама при обжиге портландцементного клинкера связана с экономией топлива на 30 %, увеличением выхода клинкера из 1 т сырьевой смеси примерно на 15–20 % и увеличением производительности печей обжига на 25–30 % по сравнению с традиционным процессом [1, 53]. Указанные преимущества использования каолинового шлама в качестве компонента сырьевой смеси обусловлены

значительной подготовленностью этого материала к процессу клинкерообразования по химико-минеральному и гранулометрическому составу вследствие их формирования на этапе глиноземного производства. Такой характер процесса переработки щелочных алюмосиликатов на глинозем и портландцементный клинкер ставит в прямую зависимость количество попутной продукции, производимой на 1 т глинозема.

Предлагаемая аппаратурно-технологическая схема переработки каолиновых руд на территории Египта с использованием сухого способа приведены на рисунке 5.5.

5.3 Расчёт базовых экономических показателей предлагаемой технологии

Полученные результаты позволяют с минимальными рисками дать оценку влияния активирующего эффекта углерода на экономическую эффективность рассмотренного технологического процесса. При этом вполне правомерно использование хорошо известной формулы 5.2.

$$\text{Э}_Г = [(C_1 - C_2) - E_n K_Д] \cdot Q, \quad (5.2)$$

где $\text{Э}_Г$ - годовой экономический эффект; C_1 и C_2 - себестоимость продукции соответственно по базовому и усовершенствованному варианту; E_n - нормативный коэффициент капитальных вложений в основные производственные фонды; $K_Д$ - дополнительные удельные капитальные вложения на единицу годового выпуска продукции; Q - годовой объем базового производства.

Так как введение углерода в состав шихты не требует существенных капитальных затрат, то фактором, определяющим экономическую эффективность, становится снижение себестоимости в усовершенствованном варианте с учетом большего выхода конечного продукта при сохранении затрат по базовому варианту. Это позволяет установить следующую связь себестоимости продукции с характеристиками извлечения целевого компонента по формуле 5.3.

$$C_2 = C_1 [1 - (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) / \varepsilon_2], \quad (5.3)$$

где ε_1 и ε_2 — химическое извлечение оксида алюминия соответственно по базовому и усовершенствованному варианту.

С учетом доказанного роста извлечения Al_2O_3 на уровне 9 % и извлечения из исходного сырья на уровне 87,4 %, расчетное снижение себестоимости по отношению к базовому варианту составляет более 9 %. Это не является пределом для данного технологического процесса и позволяет рассчитывать на дополнительное снижение затрат при использовании сырья с более низким силикатным модулем, который является определяющей характеристикой качества алюмосиликатного сырья при его переработке способом спекания [48].

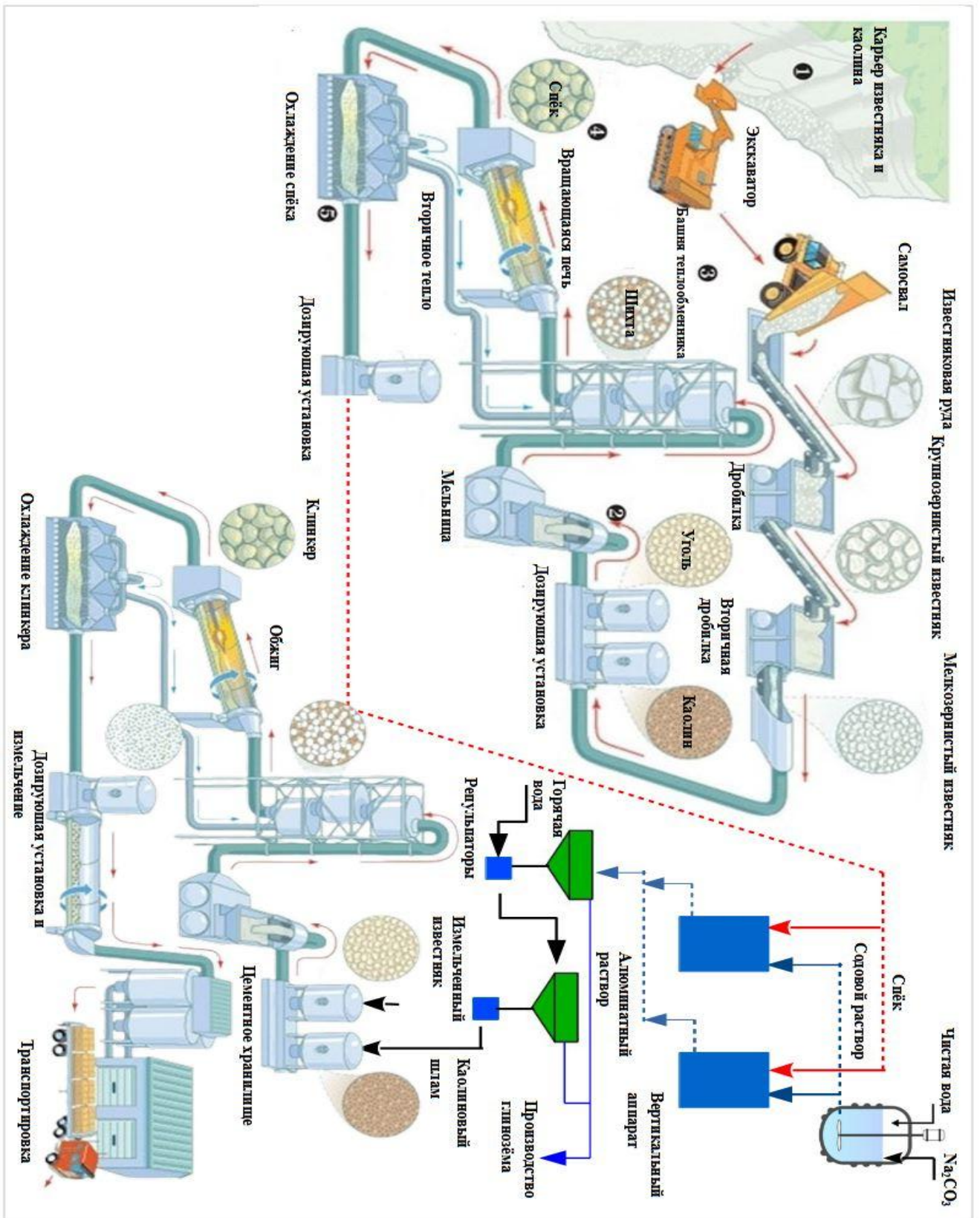


Рисунок 5.5 – Предлагаемый аппаратно-технологическая схема переработки каолиновых руд на территории Египта с использованием сухого способа

5.4 Выводы по Главе 5:

- Показано, что принципы аппаратурного оформления приготовления известняково-каолиновой шихты в значительной степени проработаны в рамках ближайших технологических аналогов данного процесса, какими являются производство глинозёма из нефелинового сырья и портландцемента. При этом заметные различия в предполагаемых аппаратурно-технологических решениях связаны с возможностью использования сухого или мокрого способа приготовления сырьевой смеси, что определяет последующие решения для процесса спекания;

- Экономическая эффективность предлагаемых технологических решений по использованию углеродистой добавки определяется существенным ростом извлечения оксида алюминия из исходного сырья, что позволяет дать ориентировочную оценку влияния этого показателя на снижение себестоимости глинозёма в размере 9 %, без учёта дополнительных затрат связанных с изменениями в технологическом процессе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация представляет собой законченную научно - квалификационную работу, в которой предлагается новое решение актуальной научной задачи - повышение эффективности технологического процесса комплексной переработки каолиновых руд и концентратов с получением металлургического глинозёма и попутной продукции. По результатам выполнения диссертационной работы сделаны следующие выводы и рекомендации:

- В последнее десятилетие каолин привлек значительное внимание к производству глинозёма не только из-за относительно высокого содержания оксида алюминия (35-38 %), но и из-за его высокой химической и термической стабильности, а также широкого распространения;

- Арабская Республика Египет обладает значительными запасами энергетического сырья, а также ряда вспомогательных материалов, таких как уголь и известняк, которые располагаются на небольшом расстоянии от месторождений каолинового сырья;

- До настоящего времени наиболее освоенными технологиями переработки каолинового сырья являются способы, основанные на спекании 3-х или 2-х компонентных шихт с последующим выщелачиванием спеков. При этом обоснованный выбор способа переработки конкретного сырья определяется суммой его химико-минералогических характеристик и технико-экономическим состоянием региона;

- В настоящее время процесс спекания с известняком считается одним из перспективных процессов получения глинозёма из каолинового сырья, а возможность его комплексной переработки с попутным получением портландцемента обеспечивает развитие существующего производственного комплекса строительных материалов в Арабской Республике Египет, занимающего лидирующие мировые позиции в этой сфере;

- Экспериментально установлено активирующее влияние углеродсодержащей добавки на показатели спекания известняково-каолиновой шихты и извлечение Al_2O_3 из полученных продуктов, что обеспечивает его рост более 7 % при содержании углерода в шихте от 1,5 до 3,0 % в зависимости от природы углеродистого материала, удельный расход которого можно объяснить его химической активностью в отношении окислительных процессов;

- Установлено, что извлечение оксида алюминия в зависимости от количества углеродистой добавки характеризуется наличием максимума независимо от ее природы и температуры процесса, что объясняется комплексным характером влияния углерода на состав, свойства и показатели переработки спека. При этом положительный эффект имеет

ограничение в связи с формированием термодинамически прочного и трудновскрываемого геленита и муллита в процессе спекания;

- Показано, что спекание шихты с добавкой углерода обеспечивает формирование плохо окристаллизованной структуры продуктов в результате пониженной метастабильной устойчивости белита к фазовому переходу $\beta\text{-C}_2\text{S}$ в $\gamma\text{-C}_2\text{S}$, который в этих условиях характеризуется увеличенным выходом мелких фракций спека и способствует росту химического извлечения оксида алюминия;

- Извлечение оксида алюминия в раствор при содовом выщелачивании каолиновых спеков является сложной функцией режимных показателей и в технологически значимом интервале их варьирования изменяется в диапазоне от минимального значения 54,7 % до максимального 85,2 %, что говорит о высокой чувствительности процесса к условиям его осуществления и значимости всех переменных факторов;

- Экспериментально установлена зависимость извлечения Al_2O_3 от величины силикатного модуля каолинового сырья, дополняющая известную закономерность для переработки щелочных алюмосиликатов и позволяющая при использовании установленного режима пиро-гидрометаллургического вскрытия извлечь в раствор от 89,3 до 93,5 % Al_2O_3 , что обеспечивает соответствующий рост эффективности технологического процесса;

- Дальнейшая разработка темы связана с исследованием влияния добавки ряда химически активных материалов (карбоалюминатов кальция, гидрогранатовых шламов, химически осаждённого карбоната кальция и т.д.), которые могут оказать положительное влияние на повышение извлечения глинозёма из каолиновой руды и снижение температуры спекания. Обязательным этапом последующего развития данной тематики является регенерация и рециклинг известкового компонента в составе каолинового шлама, что обеспечивает снижение углеродного следа технологического процесса и экономически обоснованный объём производства портландцемента на тонну глинозёма.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

СА – алюминат кальция;

CS – силикат кальция;

XRD (РДА) – рентгенодифракционный анализ;

XRF (РФА) – рентгенофлуоресцентный анализ;

$\varepsilon\text{Al}_2\text{O}_3$ – химическое извлечение оксида алюминия;

ГОСТ – государственный стандарт Российской Федерации;

ДД – степень дегидроксилирования;

ДСК – дифференциально-сканирующая калориметрия;

Ж:Т – отношение массы жидкого к массе твёрдого в пульпе;

П.П.П – потери при прокаливании;

РСМА – рентгеноспектральный микроанализ;

РФ – Российская Федерация;

РЭМ – растровая электронная микроскопия;

СНГ – Содружество Независимых Государств;

СССР – Союз Советских Социалистических Республик;

США – Соединённые Штаты Америки;

ТГА – термогравиметрический анализ;

ТЭЦ – теплоэлектроцентраль (тепловая электростанция);

ЦКП – центр коллективного пользования;

BSE – отраженный электрон.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абрамов, В.Я. Комплексная переработка нефелино-апатитового сырья / В.Я. Абрамов, А.И. Алексеев, Х.А. Бадалянц // М.: Металлургия. – 1990. – 392 с.
2. Алексеев, А.И. Комплексная переработка апатит-нефелиновых руд на основе создания замкнутых технологических схем // Записки Горного института. – 2015. – Т. 215. – С. 75-82.
3. Алексеев, А.И. Научные основы переработки алюминийсодержащих отходов // Записки Горного института. – 2016. – Т. 219. – С.428-434.
4. Бажин, В.Ю. Пирометаллургическая переработка нефелиновой шихты с использованием добавок природного и техногенного происхождения / В.Ю. Бажин, В.Н. Бричкин, В.М. Сизяков, М.В. Черкасова // Цветная Metallургия. – 2017. – № 2. – С. 68-74.
5. Боровский, И.Б. Локальные методы анализа материалов / И.Б. Боровский, Ф.Ф. Водоватов, А.А. Жуков и др. // М.: Metallургия. – 1973. – 296 с.
6. Брандон, Д. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля / Д. Брандон, У. Каплан. М.: Техносфера. – 2004. – 384 с.
7. Бричкин, В.Н. Алюминий-содержащее сырьё Египта и перспективы его комплексной переработки с получением глинозёма и попутной продукции / В.Н. Бричкин, Р.В. Куртенков, А.Б. Элдиб, И.С. Бормотов // Цветные Металлы И Минералы. – 2019. – С. 173-181.
8. Бричкин, В.Н. Карбонизация алюминатных растворов и ее использование для получения материалов высокой дисперсности / В.Н. Бричкин, В.В. Васильев, Д.В. Федосеев, А.Б. Элдиб // Вестник Иркутского Государственного Технического Университета. – 2018. – Т. 22. – № 6. – С. 196-203.
9. Бричкин, В.Н. Состояние и пути развития сырьевой базы алюминия небокситовых регионов / В.Н. Бричкин, Р.В. Куртенков, А.Б. Элдиб, И.С. Бормотов // Обогащение руд. – 2019. – №. 4. – С. 31-37.
10. Бричкин, В.Н. Спекание известняково-нефелиновой шихты с добавкой рихсчорритовых пород Хибинского массива / В.Н. Бричкин, М.В. Черкасова, А.М. Гуменюк // Вестник Иркутского государственного технического. – 2016. – №. 2(109). – С. 94–100.
11. Бричкин, В.Н. Теория и технология получения гидроксида алюминия высокой дисперсности при комплексной переработке нефелинового сырья / В.Н. Бричкин, В.М. Сизяков, Т.Е. Литвинова, В.В. Васильев // Цветные металлы и минералы. – 2018. – С. 206–211.
12. Бричкин, В.Н. Формирование тематики и проведение научных исследований, направленных на расширение сырьевой базы производства глинозёма и алюминия / В.Н. Бричкин, А.М. Гуменюк, А.Б. Элдиб, И.С. Бормотов // Современные образовательные технологии в подготовке специалистов для минерально-сырьевого комплекса. – 2018. – С. 867–873.
13. Бронево́й, В.А. Состояние алюминиевой промышленности, рынка бокситов и глинозема стран несоциалистического мира в 1975–1987 гг. и прогноз их развития / В.А. Бронево́й, Д.М. Гольдин, А.В. Зильберминц // М.: Минцветмет. Обзор. информ. 1988. Вып. 6. –76 с.
14. Головных, Н.В. Предпосылки роста производства алюминия в России / Н.В. Головных, В.Г. Григорьев, А.А. Черных и др // Материалы Международной конференции “Стратегия развития минерально-сырьевого комплекса в XXI веке”. М.: РУДН. – 2004. – С. 170–172.

15. Горбачев, Б.Ф. Каолины России: состояние и перспективы развития сырьевой базы / Б.Ф. Горбачев, Н.С. Чуприна // Отечественная геология, 2009. № 1. С. 74–86.
16. Горбачев, Б.Ф. Состояние и возможные пути развития сырьевой базы каолинов, огнеупорных и тугоплавких глин в Российской Федерации / Б.Ф. Горбачев, Е.В. Красникова // Научно технический и производственный журнал, Керамические строительные материалы. – 2015. – № 4. – С. 6-17.
17. Государственный доклад, О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов российской федерации в 2019 году / Е.А. Киселев. М. – 2020. – 494с.
18. Гоулдстейн Дж. Практическая электронная микроскопия / Дж. Гоулдстейн, Х. Яковиц; пер. с англ. под ред. В.И. Петрова. М.: Мир. – 1978. – 656 с.
19. Гоулдстейн Дж. Растровая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ / Дж. Гоулдстейн, Д. Ньюбери, П. Эчлин и др. // пер. с англ. под ред. В.И. Петрова. М.: Мир. – 1984. Ч. 1. 296 с.; – Ч. 2. – 348 с.
20. Кларк, Э.Р. Микроскопические методы исследования материалов / Э.Р. Кларк, К.Н. Эберхардт. М.: Техносфера. – 2007. – 376 с.
21. Криштал, М.М. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ в примерах практического применения / М.М. Криштал, И.С. Ясников, В.И. Полунин и др. // М.: Техносфера. – 2009. – 208 с.
22. Куртенков, Р. В. разработка технологии получения однокомпонентной портландцементной смеси при комплексной переработке нефелинов: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.02 / Куртенков Роман Владимирович. СПГУ. – 2016. – 154 с.
23. Лаборатория Красного Яра. Научные ответы на фантастические вопросы. Элемент № 13 /сост., авторы текстов Е. Щелканова, Н. Еремина, В. Кузьминых. — Красноярск: ООО «Издательство Поликор», 2015. — 144 с. <https://docplayer.ru/27409686-Element-13-viktor-mann-tehnicheskij-direktor-ok-rusal.html>
24. Матвеев, В.А. Хибинские рихсчорриты-перспективное сырье для получения калийных удобрений, глинозема и других продуктов / В.А. Матвеев, Д.В. Майоров, В.Н. Бричкин // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2015. – № 1–4. – С. 146–152.
25. Микроанализ и растровая электронная микроскопия // Под ред. Ф. Морис. М.: Металлургия. – 1988. – 406 с.
26. Нефелиновые породы-комплексное алюминиевое сырье / С.Я. Данциг, Е.Д. Андреева, В.В. Пивоваров, Э.А. Аман, Н.С. Шморгуненко, Л.Д. Туголесов. М.: Металлургия. – 1988. – 190с.
27. Нефелины-комплексное сырье алюминиевой промышленности / И.Н. Китлер, Ю.А. Лайнер. М.: Металлургия. – 1962. – 237с. ил
28. Николаева, Н.В. Влияние добавок на эффективность измельчения низкокачественных бокситов среднего тимана / Н.В. Николаева, Е.А. Алексеева, В.Н. Бричкин // Международное совещание "Прогрессивные методы обогащения и комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья" Алматы, 16-19 сентября 2014 г.
29. Обзор рынка каолина в СНГ. 7изд. М., 2012 [Электронный ресурс]. URL: https://www.marketing-magazin.ru /imgs/goods/826/ru_kaolin.pdf. (Дата обращения: 08.08.2019).
30. Особенности приготовления известняково-нефелиновой шихты глиноземного производства/ Л.Ф. Биленко, Р.Я. Дашкевич, А.И. Пивнев, и др. СПб: АО «Механобр-техника», – 1993. – 190 с.

31. Патент РФ. 2602564С1 Способ подготовки шихты в глиноземном производстве / В.М. Сизяков, В.Н. Бричкин, Е.А. Алексеева; опубл. 20.11.2016.
32. Повышение качества глинозема и попутной продукции при комплексной переработке нефелинов / В.М.Сизяков, В.И.Корнеев, В.В.Андреев. М.: Metallurgia. – 1986. –111с.
33. Производство глинозема / А.И. Лайнер, Н.И. Еремин, Ю.А. Лайнер И.З. Певзнер. М.: Metallurgia, 1978. 344 с.
34. Производство глинозема и экономические расчеты в цветной металлургии: учебное пособие / И.В. Логинова, А.А. Шопперт, Д.А. Рогожников, А.В. Кырчиков // Екатеринбург: Издательство УМЦ УПИ. – 2016. – 253 с.
35. Римкевич, В.С. Исследование процессов комплексной переработки небокситовых руд дальневосточного региона россии / В.С. Римкевич, Ю.Н. Маловицкий, Л.П. Демьянова, Ю.А. Воробьев, Р.В. Белов // Тихоокеанская геология. – 2006. – Т. 25. – No 3. – С. 66-74.
36. Российский и мировой рынок глины и каолина, сырьевая база в 2018 году. [Электронный ресурс]. URL: <https://docplayer.ru/116077422-Rossiyskiy-i-mirovoy-gynokgliny-i-kaolina-syrevaya-baza-v-2018-godu-russian-andworld-market-of-clay-and-kaolin-raw-materials-base-in-2018.html>. (Дата обращения: 08.08.2019).
37. Сизяков, В.М. Повышение комплексности переработки нефелинового сырья на основе содовой конверсии белитового шлама / В.М. Сизяков, В.Н. Бричкин, Р.В. Куртенков // Обогащение руд. – 2016. – № 1. – С. 54-59.
38. Сизяков, В.М. 80 лет алюминиевой промышленности России (Историко-аналитический обзор) // Цветные металлы. – 2012. – № 5. – С. 76–84.
39. Сизяков, В.М. Кондиционирование состава известняково-нефелиновых шихт при использовании бесщелочных сырьевых добавок / В.М. Сизяков, В.А. Утков, В.Н. Бричкин, А.М. Гуменюк // Обогащение руд. – 2017. – №1. – С. 51-55.
40. Сизяков, В.М. Модернизация технологии комплексной переработки нефелиновых концентратов на Пикалевском глиноземном комбинате // II Международный конгресс «Цветные металлы-2010», Красноярск. – 2010. – С. 219-230.
41. Сизяков, В.М. О роли гидрокарбоалюминатов кальция в усовершенствовании технологии комплексной переработки нефелинов / В.М. Сизяков, В.Н. Бричкин // Записки Горного института. – 2018. – Т. 231. – С. 292-298.
42. Сизяков, В.М. О роли минерализующих добавок в процессах фазовых превращений глинозема / В.М. Сизяков, О.А. Дубовиков, Н.В. Николаева, М.И. Калашникова // Записки Горного института, 2013. Т. 202. С. 48-55.
43. Сизяков, В.М. Перспективы развития комплексной переработки кольских Нефелиновых концентратов / В.М. Сизяков, Е.В. Сизякова // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2015. – № 1– 4. – С. 126-145.
44. Сизяков, В.М. Проблемы развития производства глинозема в России // Сб. докладов I Международного конгресса «Цветные металлы Сибири-2009». Красноярск, 8-10 сентября 2009. – С.120-134.
45. Сизяков, В.М. Роль оксида кальция в процессе термохимического кондиционирования бокситов / В.М. Сизяков, О.А. Дубовиков, Н.В. Николаева // Записки Горного института. – 2013. – Т. 202. – С. 14-19.

46. Сизяков, В.М. Современное состояние и проблемы развития алюминиевой промышленности России // Записки Горного института. – 2005. – Т.165. – С.163-169.
47. Сизяков, В.М. Состояние и проблемы развития алюминиевой промышленности России в условиях экономики переходного периода (аналитический обзор) // Цветные металлы. – 2000. – № 11–12. – С. 29–33.
48. Сизяков, В.М. Химико-технологические закономерности процессов спекания щелочных алюмосиликатов и гидрохимической переработки спеков // Записки Горного института. – 2016. – Т. 217. – С. 102–112.
49. Смирнова, В.А. Определение малых примесей в сталях и сплавах методом рентгеноспектрального микроанализа / В.А. Смирнова, В.А. Батырев // Заводская лаборатория. –1973. – № 6. – С. 69-70.
50. Физико-химические основы комплексной переработки алюминиевого сырья (щелочные способы) / В.Я. Абрамов, И.В. Николаев, Г.Д. Стельмакова. М.: Металлургия. – 1985. – 287с.
51. Черкасов, Г.Н. Небокситовое алюминиевое сырье Сибири / Г.Н. Черкасов, А.М. Прусевич, А.Н. Сухарина и др. // М.: Недра. – 1988. – 167 с.
52. Черкасова, М.В. Современные тенденции в переработке низкокачественного алюминиевого сырья и их влияние на развитие минерально-сырьевой базы производства глинозема / М.В. Черкасова, В.Н. Бричкин // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2015. – № 1– 4. – С. 172–180.
53. Шморгуненко, Н.С. Комплексная переработка и использование отвальных шламов глиноземного производства / Н.С. Шморгуненко, В.И. Корнеев // М.: Металлургия. 1982. – 129 с.
54. Элдиб, А.Б. Активирующий эффект углерода при спекании известняково-каолиновой шихты / А.Б. Элдиб, В.Н. Бричкин, В.Г. Поваров, Р.В. Куртенов // Цветные металлы. – 2020. – № 7. – С. 18-25.
55. Abdelalim, A.M.K. Dealuminated kaolin as cement replacement material / A.M.K. Abdelalim, H.Y. Ghorab, G.E. Abdelaziz, M.S. Elsayed // Journal Cement Wapno Beton. – 2008. – Vol. 15. – No. 3. – P. 132-140.
56. Abdel-Khalek, N.A. Optimization of beneficiation process for upgrading low grade Egyptian kaolin / N.A. Abdel-Khalek, K.A. Selim, A. Hamdy // International Journal of Geological and Environmental Engineering. – 2014. – Vol. 8. – No. 11. – P. 1–11.
57. Abdel-Khalek, N.A. The Egyptian kaolin: an outlook in the view of the new climate of investment // Applied Clay Science. – 1999. – Vol. 15. – No. 3–4. – P. 325-336.
58. Abdel-Khalek, N.A. Upgrading of low grade Egyptian Kaolin ore using Magnetic separation / N.A. Abdel-Khalek, K.A. Selim, K.E. Yassin, A. Hamdy M.A. Heikal // Journal of Basic and Environmental Sciences. – 2017. – №. 4. – P. 247–252.
59. Abouzeid, A.M. Characterization and Beneficiation of an Egyptian Nepheline Syenite Ore / A.M. Abouzeid, A.A. Negm // International Journal of Mineralogy. – 2014. – P.1-9.
60. Al-Ajeel, A.A. Extraction of Alumina from Iraqi colored kaolin by lime-sinter process / A.A. Al-Ajeel, S.Z. Abdullah, W.A. Muslim, M.Q. Abdulkhader, M.K. Al-Halbosy, F.A. Al-Jumely // Iraqi Bulletin of Geology and Mining. – 2014. – Vol. 10. – No. 3. – P. 109–117.
61. Aldabsheh, I. Dissolution behavior of Jordanian clay-rich materials in alkaline solutions for alkali activation purpose. Part I / I. Aldabsheh, H. Khoury, J. Wastiels, H. Rahier // Applied Clay Science. – 2015. – Vol. 115. – P. 238-247.

62. Ali, M.M. Diffusion studies in formation and sintering of CaAl_2O_4 and BaAl_2O_4 : a comparative evaluation / M.M. Ali, S.K. Agarwal, S.K. Handoo // *Cement and Concrete Research*. – 1997. – Vol. 27(7). – P. 979-982.
63. Allegretta, I. Effects of grain size on the reactivity of limestone temper in kaolinite clay / I. Allegretta, D. Pinto, G. Eramo // *Applied Clay Science*. – 2016. – No. 126. – P. 223-234.
64. Al-Zahrani, A.A. Extraction of alumina from local clays by hydrochloric acid process / A.A. Al-Zahrani, M.H. Abdul-Majid // *Journal of King Saud University - Engineering Sciences*. – 2009. – Vol. 20. – No. 2. – P. 29–41.
65. Archibald, F.R. Alumina from clay by the lime-sinter method II / F.R. Archibald, C.M. Nicholson // *Trans Am Inst Min Metall Eng*. – 1949. – Vol. 182. – P. 14–38.
66. Awad, M.E. Hyperspectral remote sensing for mapping and detection of Egyptian kaolin quality / M.E. Awad, R. Amer, A. López-Galindo, M.M. El-Rahmany, L.F. García Del Moral, C. Viseras // *Applied Clay Science*. – 2018. – №. 160. – P. 249-262.
67. Awad, M.E. Thermal properties of some Egyptian kaolin pastes for pelotherapeutic applications: Influence of particle geometry on thermal dosage release / M.E. Awad, A. López-Galindo, R. Sánchez-Espejo, M.M. El-Rahmany, C.V. Iborra // *Applied Clay Science*. – 2018. – Vol. 160. – P. 193-200.
68. Azof, F.I. Leaching characteristics and mechanism of the synthetic calcium-aluminate slags for alumina recovery / F.I. Azof, Y. Yang, D. Panias, L. Kolbeinsen, J. Safarian // *Hydrometallurgy*. – 2019. – Vol. 185. – P. 273-290.
69. Azof, F.I. Leaching kinetics and mechanism of slag produced from smelting-reduction of bauxite for alumina recovery / F.I. Azof, J. Safarian // *Hydrometallurgy*. – 2020. – Vol. 195. – 105388.
70. Babushkin, V.I. Thermodynamic study of solid-phase reaction in the system of calcium oxide alumina / V.I. Babushkin, O.P. Mehedlov-Petrosyan // *Journal of Applied Chemistry of the USSR*. – 1959. – Vol. 32(1). – P. 45-49. 98.
71. Bai, G-H. Alkali desilicated coal fly ash as substitute of bauxite in lime-soda sintering process for aluminum production / G-H. Bai, W. Teng, X-G. Wang, J-G. Qin, X-U. Peng // *Trans Nonferrous Met Soc China*. – 2010. – Vol. 20. – P. 169–175.
72. Bazhin, V.Y. Pyrometallurgical treatment of a nepheline charge using additives of natural and technogenic origin / V.Y. Bazhin, V.N. Brichkin, V.M. Sizyakov, M.V. Cherkasova // *Metallurgist*. – 2017. – Vol. 61. – No. 1–2. – P. 147–154.
73. Bazhirov, T.S. Physical and chemical studies of slag of production of low-carbon ferrochrome - component of heat-resistant binder material / T.S. Bazhirov, M.S. Dauletiyarov, N.S. Bazhirov, B.E. Serikbayev, K.N. Bazhirova // *Zvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy Khimiya Khimicheskaya Tekhnologiya*. – 2020. – Vol. 63(6). – P. 58-64.
74. Bengston, K.B.A. Technological Comparison of Six Processes for the Production of Reduction-grade Alumina from Non-bauxite Raw Materials // *Light Metals*. – 1979. – P. 217-282.
75. Birinci, M. Acidic leaching of thermally activated pyrophyllite ore from Puturge (Malatya-Turkey) deposit / M. Birinci, T. Uysal, M. Erdemoğlu, E. Porgalı, T. Barry // *Proceeding of XVII Balkan Mineral Processing Congress, Antalya*. 2017.

76. Blanco, M.N. Study of the alkaline oxides influence on dicalcium silicate polymorphism II: The thermal treatment in the stabilization of beta-C₂SiO₄ polymorph / M.N. Blanco, H.J. Thomas, E. Pereira // *Latin American Journal of Chemical Engineering and Applied Chemistry*. – 1976. – Vol. 6(1). – P. 45-53.
77. Bohn, H.L. *Soil Chemistry* / H.L. Bohn, B.L. McNeal, G.A. O'Connor // New York: John Wiley & Sons, Inc. – 1979. – P. 78.
78. Brindley, G.W. Kinetics and Mechanism of dehydroxylation processes, I. Temperature and vapor pressure dependence of dehydroxylation of kaolinite / G.W. Brindley, J.H. Sharp, J.H. Petterson, B.N. Narahari // *American Mineralogist*. – 1967. – Vol. 52(1-2). – P. 201-211.
79. Budnikov, P.P. *Principles of solid state chemistry: Reactions in solids* / P.P. Budnikov, A.M. Ginstling // MacClaren and Sons Ltd., London, England. 1968.
80. Cabrera, J. Kinetics of dehydroxylation and evaluation of the crystallinity of kaolinite / J. Cabrera, M. Eddleston // *Thermochimica Acta*. – 1983. – Vol. 70. – P. 237-247.
81. Cao, Z. Effect of calcination condition on the microstructure and pozzolanic activity of calcined coal gangue / Z. Cao, Y.D. Cao, H.J. Dong, J.S. Zhang, C.B. Sun // *International Journal of Mineral Processing*. – 2016. – Vol. 146. – P. 23-28.
82. Capp, J.R. Fly ash utilization, A summary of applications and technology / J.R. Capp, J.D. Spencer // U.S. Bureau of Mines. – 1970. IC8483. – P. 2-65.
83. Chabas, E. Effects of alumina powder characteristics on the reactive sintering of CaO-Al₂O₃ / E. Chabas, D. Goeuriot // *Ceramic Materials*. – 2010. – Vol. 62(3). – P. 239-243.
84. Chakraborty, A.K. Evidence for two stage mullite formation during thermal decomposition of kaolinite / A.K. Chakraborty, S. Das, S. Gupta // *British Ceramic Transactions*. – 2003. – No. 102. – P.153-157.
85. Chemekova, T.Yu. Conditions for synthesis of 5CaO·3Al₂O₃ and 12CaO·7Al₂O₃ / T.Yu. Chemekova, Yu.F. Udalov // *Izvestiya Akademii Nauk SSSR Neorganicheskie Materialy*. – 1974. –Vol. 10(12). – P. 2191-2193.
86. Chou, K.S. The lime sinter process for production of alumina from fly ash / K.S. Chou, W.A. Klemm, M.J. Murtha, G. Burnet // *Proceedings of the Fourth International Symposium on Ash Utilization*. ERDA, Morgantown Energy Research Center, Morgantown, W. Va. – 1976. – P. 433-449.
87. DeKeyser, W. Lattice defects and reactivity of solids. *Proceedings of the Fourth International Symposium on Reactivity of Solids: 376-391*. Edited by J. H. DeBoer. Elsevier Publishing Company, Amsterdam, The Netherlands. 1961.
88. D'Elia, A. Effects of processing on the mineralogy and solubility of carbonate-rich clays for alkaline activation purpose: mechanical, thermal activation in red/ox atmosphere and their combination / A. D'Elia, D. Pinto, G. Eramo, L. Giannossa, G. Ventruti, R. Laviano // *Applied Clay Science*. – 2018. – Vol. 152. – P. 9-21.
89. Drzal, L.T. Effects of calcination on the surface properties of kaolinite / L.T. Drzal, J.P. Rynd, T. Fort // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1983. – No. 93. – P. 126-139.
90. Dubovikov, O.A. Thermochemical activation of hydrated aluminosilicates and its importance for alumina production / O.A. Dubovikov, V.N. Brichkin, A.D. Ris, A.V. Sundurov // *Non-ferrous Metals*. – 2018. – No. 2. – P. 3-15.
91. Dunham, A.C. The determination and application of time-temperature-transformation diagrams for brick, tile and pipe clays / A.C. Dunham, A.S. McKnight, I. Warren // Department of Geology, University of Leicester, 1992.

92. Ekosse, G. The kaolin industry in Africa: genesis, industrial applications, investment prospects and future economic trends // *Industrial Minerals*. – 1998. – No. 372. – P. 77.
93. ElDeeb, A.B. Effect of sintering temperature on the alumina extraction from kaolin / A.B. ElDeeb, V.M. Sizyakov, V.N. Brichkin, R.V. Kurtenkov // *Advances in Raw Material Industries for Sustainable Development Goals*. – 2020. – P. 136-145.
94. ElDeeb, A.B. Extraction of alumina from kaolin by a combination of Pyro- and hydrometallurgical Processes / A.B. ElDeeb, V.N. Brichkin, R.V. Kurtenkov, I.S. Bormotov // *Applied Clay Science*. – 2019. – Vol. 172. – P. 146-154.
95. ElDeeb, A.B. Factors affecting on the extraction of alumina from kaolin ore using lime-sinter process / A.B. ElDeeb, V.N. Brichkin, R.V. Kurtenkov, I.S. Bormotov // *Topical Issues of Rational Use of Natural Resources*. – 2019. – Vol. 2. – P. 502-508.
96. ElDeeb, A.B. Solid state and phase transformation mechanism of kaolin sintered with limestone for alumina extraction / A.B. ElDeeb, V.N. Brichkin, M. Bertau, Yu. A. Savinova, R.V. Kurtenkov // *Applied Clay Science*. – 2020. – Vol. 196. – 105771.
97. El-Deeb, A.B.S. Egyptian aluminum containing ores and prospects for their use in the production of aluminum / A.B.S. El-Deeb, V.N. Brichkin // *International Journal of Scientific & Engineering Research*. – 2018. – Vol. 9. – No. 5. – P. 721–731.
98. El-Sherbiny, S. Enhancing Egyptian kaolinite via calcination and dealumination for application in paper coating / S. El-Sherbiny, F.A. Morsy, M.S. Hassan, H.F. Mohamed // *Journal of Coatings Technology and Research*. – 2015. – Vol. 12. – No.4. – P. 739-749.
99. Erdemoğlu, M. Alumina production from clay minerals: current reviews / M. Erdemoğlu, M. Birinci, T. Uysal // *J Polytech*. – 2018. – Vol. 21(2). – P. 387–396.
100. Erdemoğlu, M. An overview of surface analysis techniques for characterization of mechanically activated minerals / M. Erdemoğlu, P. Baláz // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. – 2012. – Vol. 33(1). – P. 65–88.
101. Eremin, N.I. Investigation of solid solutions of $2\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ with oxides of certain metals / N.I. Eremin, A.I. Egereva, A.M. Dimitrieva, I.B. Furfarova // *Journal of Applied Chemistry of the USSR*. – 1970. – Vol. 43(1). – P. 15-20. 85.
102. Fang, R.L. Study of production of highly pure super-fine powdered aluminium oxide from fly ash / R.L. Fang, S. Lu, X.B. Xie // *Environ Sci*. – 2003. – Vol. 21. – P. 40-42.
103. Fierens, P. Kinetic studies of the thermal synthesis of calcium silicates above 1400°C ; I. Dynamic thermal synthesis of Ca_2SiO_4 / P. Fierens, P. Picquet // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1975. – Vol. 58(1-2). – P. 50-51.
104. Fierens, P. Kinetic study of the thermal synthesis of calcium silicate above 1400°C : I. Quantitative kinetics of the formation of Ca_2SiO_4 in the presence of a liquid phase / P. Fierens, P. Picquet // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1975. – Vol. 58(1-2). – P. 52-54.
105. Fine, M.E. Introduction to chemical and structural defects in crystalline solids // Chapter 5 in "Treatise on Solid State Chemistry, Vol. 1: The Chemical Structure of Solids." Edited by N. B. Hannay. Plenum Press, New York, N.Y. 1973.
106. Free, M.L. Hydrometallurgy: fundamentals and applications. John Wiley & Sons, Inc., New Jersey. 2013.

107. Friel, J.J. X-ray and image analysis in electron microscopy // Princeton Gamma-Tech, Inc. –2003. – 98p.
108. Gao, Y. Aluminum extraction technologies from high aluminum fly ash / Y. Gao, K. Liang, Y. Gou, S. Wei, W. Shen, F. Cheng // *Reviews in Chemical Engineering*. – 2020. – P. 1–22.
109. Gasparini, E. Thermal dehydroxylation of kaolinite under isothermal conditions / E. Gasparini, S.C. Tarantino, P. Ghigna, M.P. Riccardi, E.I. Cedillo-González, C. Siligardi, M. Zema // *Applied Clay Science*. – 2013. – Vol. 80. – P. 417–425.
110. Gomes, W.P. Factors influencing the reactivity of solids / W.P. Gomes W. DeKeyser // Chapter 2 in "Treatise on Solid State Chemistry, Vol. 4; Reactivity of Solids." Edited by N. B. Hannay. Plenum Press, New York, N.Y. 1976.
111. Gordeev, S.Ya. Kinetics of the reaction between solid substances in powder mixture / S.Ya. Gordeev, M.M. Sychev // *Journal of Applied Chemistry of the USSR*. – 1977. – Vol. 50(6) Part I. – P. 1252-1256.
112. Grim, R.E. *Clay Mineralogy*, 2^{ed}. Mc-Graw-Hill Book Company, New York, USA. – 1968.
113. Guo, Y. Effect of Na₂CO₃ additive on the activation of coal gangue for alumina extraction / Y. Guo, K. Yan, L. Cui, F. Cheng, H.H. Lou, // *International Journal of Mineral Processing*. – 2014. – No. 131. – P. 51-57.
114. Guo, Y.X. Improved extraction of alumina from coal gangue by surface mechanically grinding modification / Y.X. Guo, K.Z. Yan, L. Cui, F.Q. Cheng // *Powder Technology*. – 2016. – Vol. 302. – P. 33–41.
115. Harrison, L.G. The theory of solid state kinetics. Chapter 5 in "Comprehensive Chemical Kinetics, Vol. 2." Edited by C. H. Bamford and C. F. H. Tipper. Elsevier Publishing Company, Amsterdam, The Netherlands. – 1969.
116. Hawkes, P.W. *Science of Microscopy* / P.W. Hawkes, J.C.H. Spence. New York: Springer Science+Business Media, LLC. – 2007. – Vol. 1. – 1332 p.
117. Hignett, T.P. Pilot plants: production of alumina from clay by a modified Pedersen process // *Ind Eng Chem*. – 1947. – Vol. 39. – P. 1052-1060.
118. Hostomsky, J. Calcium carbonate crystallization, agglomeration and form during continuous precipitation from solution / J. Hostomsky, A.G. Jones // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 1991. – Vol. 24(2). – P. 165-170.
119. Iftekhar, S. Phase formation of CaAl₂O₄ from CaCO₃-Al₂O₃ powder mixtures / S. Iftekhar, J. Grins, G. Svensson, J. Loof, T. Jarmar, G.A. Botton, C.M. Andrei, H. Engqvist // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2008. – Vol. 28(4). – P. 747-756.
120. Imlach, J.A. Excess oxygen and the stability of 12CaO·7Al₂O₃ / J.A. Imlach, L.S. Dent Classer, F.P. Classer // *Cement and Concrete Research*. – 1971. – Vol. 1. – P. 57-61.
121. Ismael, S. Influence of Vibrating Grinding and Calcination on the Physicochemical Properties of an Egyptian Kaolinite / S. Ismael, M.K. Abd El- Rahman, M.S. Hassani // *Int. J. of The Soc. of Mat. Eng. for Resources*. – 1999. – Vol.7. – No. 2. – P. 339-349.
122. Ito, S. Kinetic study on the formation of calcium monoaluminate / S. Ito, S. Shibata, K. Suzuki, M. Inagaki // *Yogyo Kyokai Zasshi*. – 1975. – Vol. 83(5). – P. 239-243.
123. Ito, S. Layer formation and apparent activation energies of formation of calcium aluminates / S. Ito, M. Kato, K. Suzuki, M. Inagaki // *Zeitschrift fur Physikalische Chemie Neue Folge*. – 1977. – Vol. 104(1-3). – P. 147-154.

124. Jha, V.K. Uptake properties of Ni^{2+} by $n\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ($n=1-4$) prepared from solid-state reaction of kaolinite and calcite / V.K. Jha, Y. Kameshima, A. Nakajima, K. Okada, K.J.D. MacKenzie // *Journal of Hazardous Materials*. – 2005. – Vol. 123(1-3). – P. 281-287.
125. Kan-Sen Chou. Formation of calcium aluminates in the lime sinter process // Iowa State University Ames, Iowa. 1979.
126. Kapolyi, L. Szentgyorgyi G., Vamos G., Crzymek J., Grzymek A.D., Bethke S., Werynski B. Process for producing high purity alumina and hydraulic cement. US. Patent. No. 4226632. 1980.
127. Kingery, W.D. Introduction to ceramics // John Wiley and Sons, New York, N.Y. 1960.
128. Klug, H.P. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials / H.P. Klug, L.E. Alexander // 2nd edition. John Wiley and Sons, New York, N.Y. 1973.
129. Kohatsu, I. Solid state reactions between CaO and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ / I. Kohatsu, G.W. Brindley // *Zeitschrift fur Physikalische Chemie Neue Folge*. – 1968. – Vol. 60(1-4). – P. 79-89.
130. Kroger, F.A. Point defects in compounds and their role in diffusion. "Sintering and Related Phenomena" // Edited by G. C. Kuczynski, N. A. Hooton and C. F. Gibbon. Gordon and Breach Science Publishers, Inc., New York, N.Y. 1967. P. 29-54.
131. Lahiri, A. The effect of particle size distribution on TG // *Thermochim. Acta.*, 1980. Vol. 40. P. 289-295.
132. Lea, F.M. The chemistry of cement and concrete // Edward Arnold and Company, London, England. 1970.
133. Levin, E.M. Phase diagrams for ceramists / E.M. Levin, C.R. Robbins, H.F. McMurdie // American Ceramic Society. Columbus. Ohio. – 1964.
134. Levin, E.M. Phase diagrams for ceramists / E.M. Levin, H.F. McMurdie // Supplement. American Ceramic Society, Columbus, Ohio. 1975.
135. Li H. Extraction of alumina from coal fly ash by mixed-alkaline hydrothermal method / H. Li, J. Hui, C. Wang, W. Bao, Z. Sun // *Hydrometallurgy*. – 2014. – Vol. 147–148. – P. 183-187.
136. Li, G. Thermal transformation of pyrophyllite and alkali dissolution behavior of silicon / G. Li, J. Zeng, J. Luo, M. Liu, T. Jiang, G. Qiu // *Applied Clay Science*. – 2014. – Vol. 99. – P. 282-288.
137. Li, G. Thermodynamic analysis and experiments on sintering reactions of high alumina fly ash / G. Li, H.W. Ma, D.J. Tan, D. Zou, H. Peng, S.Q. Su // *Geoscience*. – 2008. – Vol. 22. – P. 845–851.
138. Li, S. An efficient approach for lithium and aluminum recovery from coal fly ash by pre-desilication and intensified acid leaching processes / S. Li, S. Qin, L. Kang, J. Liu, J. Wang, Y. Li // *Metals*. – 2017. – Vol. 7(7). – 272 P.
139. Li, X.B. Reaction behavior of kaolinite with ferric oxide during reduction roasting / X.B. Li, H.Y. Wang, Q.S. Zhou, T.G. Qi, G.H. Liu, Z.H. Peng, Y.L. Wang // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2019. – No. 29(1). – P. 186–193.
140. Lopez, J.M.P. Kinetic study of the chemical step in the tricalcium silicate formation reaction / J.M.P. Lopez, H.J. Thomas, E. Pereira // *Latin American Journal of Chemical Engineering and Applied Chemistry*. – 1976. – Vol. 6(1). – P. 33-43.
141. Lu, S. Study of recovery of highly pure super-fine powdered aluminium oxide from fly ash by way of lime sintered self powdering / S. Lu, R.L. Fang, H. Zhao // *Coal Ash*. – 2003. – Vol. 1. – P. 15–17.

142. Luginina, I.G. The kinetics of dicalcium silicate formation // *Journal of Applied Chemistry of the USSR*. – 1956. – Vol. 29(12). – P. 1873-1874.
143. Macias, J. Calcium aluminates in the production of alumina and cement by a thermal decomposition method // *Cement-Wapno-Gips*. – 1968. – Vol. 9. – P. 273-277.
144. Manning, D.A.C. *Introduction to Industrial Minerals* // Chapman and Hall, London, 1995. P. 35 -71.
145. Manning, J. R. *Diffusion kinetics for atoms in crystals*. D. Van Nostrand Company, Inc., New York, N.Y. – 1968.
146. Marinov, M.R. Investigating the kinetics of mullite formation in mixtures of alumina and silica and in mixtures of kaolin and alumina / M.R. Marinov, S.I. Panova, Y.B. Dlmtrlev // *Doklady Bolgarskoi Akademii Nauk*, – 1974. – Vol. 27(5). – P. 647-650.
147. Mohamed, B.M. Kinetics and mechanism of formation of Tricalcium aluminate, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ // B.M. Mohamed, J.H. Sharp // *Thermochemica Acta*. – 2002. – Vol. 388(1-2). – P. 105-114.
148. Montierth, M.R. The initial stages of reaction between quartz and calcium carbonate / M.R. Montierth, R.S. Gordon, I.B. Culter // *Material Science Research*. Vol. 4. *Kinetics of Reactions in Ionic Systems*." Plenum Press, New York, N.Y., 1969. P. 522-544.
149. Morsy, M. S. Development of eco-friendly binder using metakaolin-fly ash–lime-anhydrous gypsum / M. S. Morsy, S. H. Alsayed, Y. A. Salloum // *Construction and Building Materials*. – 2012. – Vol. 35. – P. 772-777.
150. Murat, M. Chemical reactivity of thermally activated clay minerals / M. Murat, M. Driouche // *Cement and Concrete Research*. – 1988. – Vol. 18. – P. 221-228.
151. Nurse, R.W. The $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ phase in $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ system / R.W. Nurse, J.H. Welch, A.J. Majumdar // *Transactions of British Ceramic Society*. – 1965. – 64(6). – P. 323-332.
152. Nurse, R.W. The dicalcium silicate phase. *Proceedings of the Third International Symposium on the Chemistry of Cement*. Cement and Concrete Association, London, England. – 1952. –P. 56-90.
153. Padilla, R. Sintering kinetics and alumina yield in lime-soda sinter process for alumina from coal wastes / R. Padilla, H.Y. Sohn // *Metallurgical Transactions*. – 1985. – Vol. 16B. – P. 385–395.
154. Phillips, C.V. Laboratory Study of the Extraction of Alumina of Smelter Grade from China Clay Micaceous Residues by a Vitric Acid Roate / C.V. Phillips, K.J.A. Wills // *Hydrometallurgy*, 1982. Vol. 9. P. 15-28.
155. Pontikes, Y. Options to prevent dicalcium silicate-driven disintegration of stainless steel slags / Y. Pontikes, P.T. Jones, D. Geysen, B. Blanpain // *Archives of Metallurgy and materials*. – 2010. – Vol. 55(4). – P. 1167-1172.
156. Ptacek, P. The kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite by DTG technique / P. Ptacek, F. Soukal, T. Opravil, J. Havlica, J. Brandstetr // *Powder Technol.*, 2011. Vol. 208(1). P. 20-25.
157. P'yachev, V.A. Formation kinetics of dicalcium silicate / V.A. P'yachev, M.F. Chebukov, P.V.N. Cherepanova // *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy*. – 1974. – Vol. 10(7). – P. 1303-1306.
158. Qiao, X.C. A Systematic Investigation into the extraction of Aluminum from Coal Spoil through Kaolinite / X.C. Qiao, P. Si, J.G. Yu // *Environmental science & technology*. – 2008. – Vol. – 42. – P. 8541-8546.
159. Qiu, G.Z. Activation and removal of silicon in kaolinite by thermochemical process / G.Z. Qiu, T. Jiang, G.H. Li, X.H. Fan, Z.C. Huang // *Scandinavian Journal of Metallurgy*. – 2004. – Vol. 33. – P. 121–128.

160. Rahier, H. Influence of the degree of dehydroxylation of kaolinite on the properties of aluminosilicate glasses / H. Rahier, B. Wullaert, B. Van Mele // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2000. – Vol. 62. – P. 417-427.
161. Rahier, H. Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses Part IV Modulated DSC study on the effect of particle size of metakaolinite on the production of inorganic polymer glasses / H. Rahier, J. F. Denayer, B. Van Mele // *Journal of Materials Science*. – 2003. – Vol. 38(14). – P. 3131-3136.
162. Rastogi, R.P. Solid-solid reactions: Classification, mechanism of interaction, diffusion and reaction kinetics // *Journal of Scientific and Industrial Research*. – 1970. Vol. 29(4). P. 177-189.
163. Refaei, A. Improvement the Quality of Egyptian Kaolin for Industrial Applications / A. Refaei, M.K. Abdelrahman, I.A. Ibrahim, F. Eldears, A.T. Kandil // *International Journal of Advancements in Technology*. – 2017. – Vol. 8. – No. 1. – P. 1-6.
164. Ress, A.L.G. Elementary processes in solid state reactions // *Proceedings of the First Australian Conference on Electrochemistry*. – 1963. – P. 3–26.
165. Rivas Mercury, J.M. Synthesis of CaAl_2O_4 from powders: Particle size effect / J.M. Rivas Mercury, A.H. De Aza, P. Pena // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2005. – Vol. 25(14). – P. 3269-3279.
166. Sabir, B. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review / B. Sabir, S. Wild, J. Bai // *Cement and Concrete Composites*. – 2001. – Vol. 23(6). – P. 441-454.
167. Schmalzried, H. Solid state reactions // Chapter 5 in "Treatise on Solid State Chemistry. Vol. 4." Edited by N. B. Hannay. Plenum Press, New York, N.Y. – 1976.
168. Schneider, H. Mullite and Mullite Ceramics / H. Schneider, K. Oka, J.A. Pak // John Wiley and Sons, Chichester, England. – 1994. – P. 105-145.
169. Seryotkin, Y.V. Natural pseudo wollastonite: Crystal structure, associated minerals, and geological context / Y.V. Seryotkin, E.V. Sokol, S.N. Kokh // *Lithos*. – 2012. – Vol. 134-135. – P. 75-90.
170. Sharp, J.H. Numerical data for some commonly used solid state reaction equations / J.H. Sharp, G.W. Brindley, B.N.N. Achar // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1966. – Vol. 49(7). – P. 379-382.
171. Shvarzman, A. The effect of dehydroxylation/ amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite / A. Shvarzman, K. Kovler, G. Grader, G. Shter // *Cement and Concrete Research*. – 2003. – Vol. 33(3). – P. 405-416.
172. Solvang, M. Rheological and thermodynamic behavior of calcium aluminosilicate melts within the anorthite–wollastonite–gehlenite compatibility triangle / M. Solvang, Y.Z. Yue, S.L. Jensen, D.B. Dingwell // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2005. – Vol. 351. – P. 499–507.
173. Stange, K. Insights into the evolution of carbonate-bearing kaolin during sintering revealed by in situ hyperspectral Raman imaging / K. Stange, C. Lenting, T. Geisler // *Journal of American ceramic society*. – 2017. – P. 1-14.
174. Stone, F.S. The kinetics and mechanism of reactions of solid // *Proceedings of the Fourth International Symposium on the Reactivity of Solids: 7-23*. Edited by J. H. DeBoer. Elsevier Publishing Company, Amsterdam, The Netherlands. – 1965.
175. Strukelj, E. Effect of zirconium on the structure and congruent crystallization of a supercooled calcium aluminosilicate melt / E. Strukelj, M. Comte, M. Roskosz, P. Richet // *Journal of American ceramic society*. – 2015. – Vol. 98. – P. 1942-1950.

176. Sun, H. Decomposition property of γ -2CaO·SiO₂ during leaching process of calcium aluminate slag / H. Sun, B. Wang, J. Zhang, S. Zong // *Light Metals*. – 2014. – P. 81–85.
177. Suss, A.G. The influence of the mineral composition of low-grade aluminum ores on aluminium extraction by acid leaching / A.G. Suss, A.A. Damaskin, A.S. Senyuta, A.V. Panov, A.A. Smirnov // *Light Metals*, Springer International Publishing. – 2014. – P. 105–109.
178. Sysa, O. Structural-Phase Stabilization of Clay Materials in Hydrothermal Conditions / O. Sysa, E. Evtushenko, I. Moreva, V. Loktionov // In: Glagolev S. (eds) 14th International Congress for Applied Mineralogy (ICAM2019). ICAM 2019. Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences. Springer, Cham, P. 292-295.
179. Tang, A. Effect of mechanical activation on acid-leaching of kaolin residue / A. Tang, L. Su, C. Li, W. Wei // *Applied Clay Science*. – 2010. – No. 48. – P. 296-299.
180. Tompkins, F.C. Influence of structure on solid state reaction // *Proceedings of the Fifth International Symposium on the Reactivity of Solids: 3-8*. Edited by G. M. Schwab. Elsevier Publishing Company, Amsterdam, The Netherlands. – 1965.
181. Toporov, N.A. Handbook of phase diagrams of silicate systems, Vol. 1: Binary systems / N.A. Toporov, V.P. Barzakovskii, V.V. Lapin, N.N. Kurtseva // U.S. Department of Commerce, NBS and NSF, Washington, D.C. – 1972.
182. Vigil de la Villa, R. Mineral phases in an activated kaolinitic waste blended cement system / R. Vigil de la Villa, O. Rodriguez, R. García, M. Frías // *Applied Clay Science*. – 2010. – Vol. 50(1). – P. 137-142.
183. Wang, B. Effect of Na₂O on alumina leaching property and phase transformation of MgO-containing calcium aluminate slags / B. Wang, H. Sun, D. Guo, X. Zhang // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2011. – Vol. 21(12). – P. 2752-2757.
184. Wang, B. Synthesis and alumina leaching mechanism of calcium sulphoaluminate / B. Wang, W. Chu, Y. Hao, S. Rong, H. Sun // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2017. – Vol. 27(9). – P. 2090-2095.
185. Wang, J-D. Extracting Al₂O₃ from desiliconized fly ash with alkali lime sintering process / J-D. Wang, Y-C. Zhai, X-Y. Shen // *Light Metals*. – 2009. – Vol. 6. – P. 14–16.
186. Wang, X.L. Alumina production theory & technology. Changsha: Central South University. – 2010. 411 p.
187. Weaver, C. Kaolinite Chemistry of Clay Minerals / C. Weaver, L. Pollard // Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam. – 1973. – P. 131-144.
188. Williamson, J. Reactions in heated lime-alumina mixtures / J. Williamson, F.P. Classer // *Journal of Applied Chemistry*. – 1962. – Vol. 12(12). – P. 535-538.
189. Wu, Y. Effect of pressure on alumina extraction from low-grade bauxite by acid-leaching method / Y. Wu, L. Li, M. Li // *Light Metals*, Springer International Publishing. – 2014. – P. 121–123.
190. Xu, X.H. Microstructural evolution, phase transformation, and variations in physical properties of coal series kaolin powder compact during firing / X.H. Xu, X.B. Lao, J.F. Wu, Y.X. Zhang, X.Y. Xu, K. Li // *Applied Clay Science*. – 2015. – Vol. 115. – P. 76-86.
191. Yan, K. Decomposition and phase transformation mechanism of kaolinite calcined with sodium carbonate / K. Yan, Y. Guo, L. Fang, L. Cui, F. Cheng, T. Li // *Applied Clay Science*. – 2017. – Vol. 147. – P. 90-96.

192. Yang, J. The bauxite resource in china and advances in the techniques of extracting alumina from high-alumina coal fly ash / J. Yang, Z-Q. Jiang, H-W. Ma, S-Q. Su, M-W. Wang, J-D. Li, W-G. Yao // *Earth Sci Front.* – 2014a. – Vol. 21. – P. 313–324.
193. Yang, Q-C. Recovery of alumina from circulating fluidized bed combustion Al-rich fly ash using mild hydrochemical process / Q-C. Yang, S-H. Ma, S-L. Zheng, R. Zhang // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China.* – 2014b. – Vol. 24. – No. 4. – P. 1187–1195.
194. Yang, Z. Using silicate-calcium slag generated in process of extracting alumina from fly ash as cement admixture / Z. Yang, J. Sun, Z. Zhang, J. Ye, R. Miao // *Chin J Environ Eng.* – 2014c. – Vol. 8. – P. 3989–3995.
195. Youssef, A. A. Upgrading of Egyptian kaolin to meet specifications for paper and ceramic industries: Final report. Cairo: CMRDI. – 1994.
196. Yu, H. Effect of iron oxides on the activity of calcium aluminate clinker in CaO–Al₂O₃–SiO₂ system / H. Yu, X. Pan, B. Liu, B. Wang, S. Bi // *Journal of Iron and Steel Research, International.* – 2014. – Vol. 21(11). – P. 990-994.
197. Yu, H. Effect of Na₂O on the formation of calcium aluminates in the CaO–Al₂O₃–SiO₂ system / H. Yu, X. Pan, B. Wang, W. Zhang, H. Sun, S. Bi // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China.* – 2012. – Vol. 22(12). – P. 3108-3112.
198. Yu, H. Effect of P addition on mineral transition of CaO–Al₂O₃–SiO₂ system during high-temperature sintering / H. Yu, X. Pan, K. Dong, Y. Wu // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China.* – 2019. – Vol. 29(3). – P. 650-656.
199. Yuan, S. Effect of calcination temperature on activation behaviors of coal-series kaolin by fluidized bed calcination / S. Yuan, Y. Han, Y. Li, P. Gao, J. Yu // *Physicochemical Problems of Mineral Processing.* – 2018. – Vol. 54(2). – P. 590-600.
200. Zerfoss, S. Observations on solid-phase inversions of calcium orthosilicates, constituent of dolomitesilica brick / S. Zerfoss, H.M. Davis // *Journal of the American Ceramic Society.* – 1943. – Vol. 26(9). – P. 302-307.
201. Zhang, B.Y. The limestone sintering process to produce alumina with fly ash / B.Y. Zhang, F.L. Zhou // *Light Metals.* – 2007. – Vol. 6. – P. 17–18.
202. Zhang, S. Thermal decomposition behavior and de-intercalation mechanism of acetamide intercalated into kaolinite by thermoanalytical techniques / S. Zhang, X. Ou, Y. Qiang, J. Niu, S. Komarneni // *Applied Clay Science.* – 2015. – Vol. 114(10). – P. 309-314.
203. Zhao, H. Study of production of highly pure super-fine powdered aluminium oxide from fly ash / H. Zhao, S. Lu, X.B. Xie // *Fly Ash Compr Util.* – 2002. – Vol. 6. – P. 8-10.
204. Zhao, Q. Economic analysis of producing alumina with low-grade bauxite (red mud) by calcification carbonization method / Q. Zhao, Z. Zhang, X. Zhu, Y. Liu, G. Lv, T. Zhang, S. Wang // *Light Metals.* – 2014. – P. 165–168.
205. Zhou, B.C. Phase transformation mechanism in activation of high-alumina fly ash with Na₂CO₃ / B.C., Zhou, J.W. Zhou, T. Hu, L. Yang, G. Lin, L.B. Zhang // *Materials Research Express.* – 2018. – Vol. 6. 015502.
206. Zhou, C.C. Investigation on thermal and trace element characteristics during co-combustion biomass with coal gangue / C.C. Zhou, G.J. Liu, T. Fang, P.K.S. Lam // *Bioresource Technology.* – 2015. – Vol. 175. – P. 454-462.

207. Zhou, Q. Agglomeration of gibbsite particles from carbonation process of sodium aluminate solution / Q. Zhou, D. Peng, Z. Peng, G. Liu, X. Li // Hydrometallurgy. – 2009. – Vol. 99. – P. 163–169.
208. Zhou, Q.S. Reaction behavior of ferric oxide in system $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ during reductive sintering process / Q.S. Zhou, C. Li, X.B. Li, Z.H. Peng, G.H. Liu, T.G. Qi // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2016. – No. 26. – P. 842–848.
209. Zhu, P. W. Aluminum extraction from coal ash by a two-step acid leaching method / P. W. Zhu, H. Dai, L. Han, X. L. Xu, L. M. Cheng, Q. H. Wang, Z. L. Shi // Journal of Zhejiang University-Science. – 2015. – Vol. 16(2), – P. 161-169.