

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет  
имени К.И. Сатпаева

Институт металлургии и промышленной инженерии

Кафедра «Металлургические процессы, теплотехника и технология  
специальных материалов»

Ануарбеков Елдос Ермакович

Исследование процесса переработки красного шлама бокситового  
производства с получением скандия

**ДИПЛОМНАЯ РАБОТА**

Специальность 5В070900 – Металлургия

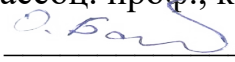
Алматы 2021

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет  
имени К.И. Сатпаева

Институт металлургии и промышленной инженерии имени О.А.Байконурова

Кафедра «Металлургические процессы, теплотехника и технология  
специальных материалов»

**ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ**  
Заведующая кафедрой МПТиТСМ  
ассоц. проф., канд. техн. наук, PhD  
  
Чепуштанова Т. А.  
« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2021 г.


### **ДИПЛОМНАЯ РАБОТА**

На тему: Исследование процесса переработки красного шлама бокситового  
производства с получением скандия

по специальности 5В070900 – Металлургия

Выполнил:

Ануарбеков Е.Е

Научный руководитель  
ассоц. проф., канд. техн. наук  
  
Гусейнова Г.Д  
“05” июня 2021 г.

Алматы 2021

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

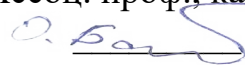
Казахский национальный исследовательский технический университет  
имени К.И. Сатпаева

Институт металлургии и промышленной инженерии имени О.А.Байконурова

Кафедра «Металлургические процессы, теплотехника и технология  
специальных материалов»

**УТВЕРЖДАЮ**

Заведующая кафедрой МПТ и ТСМ  
Ассоц. проф., канд. техн. наук, PhD

 Чепуштанова Т. А.  
«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 г.

**ЗАДАНИЕ**

**на выполнение дипломной работы**

Обучающемуся Ануарбеков Елдос Ермекович

Тема: Исследование процесса переработки красного шлама бокситового производства с получением скандия.

Утверждена приказом Ректора Университета № 2131–б от «24» ноября 2020 г.

Срок сдачи законченной работы: «30» мая 2021 г.

Исходные данные к дипломной работе: красный шлам, лабораторное оборудование, химический анализ.

Краткое содержание дипломной работы:

а) характеристика красного шлама; фазовый анализ, химический состав красного шлама;

б) комплексная переработка алюминиевого некондиционного сырья;

в) взаимодействие соединений скандия с щелочно-алюминатными растворами, построение и разработка математической модели автоклавного выщелачивания красного шлама;

г) экономическая часть, безопасность и охрана труда в лаборатории.

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей): представлены не менее 15 слайдов презентации работы








Рекомендуемая основная литература: 11 наименований.

**ГРАФИК**  
подготовки дипломной работы

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю	Примечание
Введение	5.02.2021 г.	
Критический обзор	12.03.2021 г.	
Экспериментальная часть	30.04.2021 г.	
Экономическая часть	07.05.2021 г.	
Безопасность и охрана труда	14.05.2021 г.	
Заключение	21.05.2021 г.	
Нормоконтроль	02.06.2021 г.	

**Подписи**

руководителя и нормоконтролера на законченную дипломную работу  
с указанием относящихся к ним разделов работы

Наименования разделов	Консультанты И.О.Ф (уч. степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Введение	Г.Д. Гусейнова канд. техн. наук, ассоц. проф.	5.02.2021 г.	
Критический обзор	Г.Д. Гусейнова канд. техн. наук, ассоц. проф.	12.03.2021 г.	
Экспериментальная часть	Г.Д. Гусейнова канд. техн. наук, ассоц. проф.	30.04.2021 г.	
Экономическая часть	Г.Д. Гусейнова канд. техн. наук, ассоц. проф.	07.05.2021 г.	
Безопасность и охрана труда	Г.Д. Гусейнова канд. техн. наук, ассоц. проф.	14.05.2021 г.	
Заключение	Г.Д. Гусейнова канд. техн. наук, ассоц. проф.	21.05.2021 г.	
Нормконтролер	С.С. Коньратбекова. канд. техн. наук	05.06.2021 г.	

Научный руководитель



Гусейнова Г. Д.

подпись

Задание принял к исполнению обучающийся



Ануарбеков Е.

подпись

Дата

«10» января 2021 г.

## АҢДАТПА

Дипломдық жұмыс тапсырмадан, кіріспеден, әдебиеттерді сыни шолудан, эксперименттік бөлімнен, экономикалық бөлімнен, еңбек қауіпсіздігі және еңбекті қорғау бөлімінен, қорытындыдан, пайдаланылған әдебиеттер тізімінен тұрады.

Жұмыс компьютерлік жиынтықтың 48 бетінде ұсынылған, 9 сурет, 11 кесте, 2 қосымшадан тұрады. Пайдаланылған әдебиеттер тізімі 11 атаудан тұрады.

Жұмыстың мақсаты - одан әрі өңдеу үшін темірмен байытылған алюминий, скандий және кектердің өтімді өнімдерін ала отырып, Қызыл шламдарды (ҚШ) кешенді өңдеудің технологиялық схемасын әзірлеу.

Зерттеу нысаны: боксит өндірісінің қызыл шламы.

Жұмыста қызыл шламды автоклав жағдайында жоғары температурада және сілтілі ерітіндінің жоғары концентрациясында өңдеу арқылы скандий оксидін шоғырландыру технологиясы ұсынылады. Ұсынылып отырған Қызыл шламды қайта өңдеу технологиясы темірмен, титанмен және скандиймен байытылған автоклав шламын алуға мүмкіндік береді, ол әрі қарай кешенді қайта өңдеу үшін құнды шикізат болып табылады. Қызыл шламды автоклавты сілтісіздендірудің математикалық моделі жасалып, салынды.

## АННОТАЦИЯ

Дипломная работа состоит из задания, введения, критического обзора литературы, экспериментальной части, экономической части, раздела безопасности и охраны труда, заключения, списка использованной литературы.

Работа представлена на 48 страницах компьютерного набора, содержит 9 рисунков, 11 таблиц, 2 приложения. Список использованной литературы состоит из 11 наименований.

Цель работы - разработка технологической схемы комплексной переработки красных шламов (КШ) с получением ликвидных продуктов алюминия, скандия и кеков, обогащенных по железу, для дальнейшей переработки.

Объект исследования: красный шлам бокситового производства.

В работе предлагается технология концентрирования оксида скандия путем переработки красного шлама в автоклавных условиях при повышенной температуре и высокой концентрации щелочного раствора. Предлагаемая технология переработки красного шлама позволяет получить автоклавный шлам, обогащенный железом, титаном и скандием, которые будут являться ценным сырьем для дальнейшей комплексной переработки. Разработана и построена математическая модель автоклавного выщелачивания красного шлама.

## ANNOTATION

The diploma work consists of a task, an introduction, a critical review of the literature, an experimental part, an economic part, a section on occupational safety and health, a conclusion, and a list of references.

The work is presented on 48 pages of a computer set, contains 9 illustrations, 11 tables, 2 appendices. The list of references consists of 11 titles.

The purpose of the work is to develop a technological scheme for the complex processing of red slurries (RS) to obtain liquid products of aluminum, scandium and iron-enriched cakes for further processing.

Object of research: red sludge of bauxite production.

The paper proposes a technology for the concentration of scandium oxide by processing red sludge in autoclave conditions at an elevated temperature and a high concentration of an alkaline solution. The proposed technology for processing red sludge makes it possible to obtain autoclave sludge enriched with iron, titanium and scandium, which will be a valuable raw material for further complex processing. A mathematical model of autoclave leaching of red sludge is developed and constructed.

## СОДЕРЖАНИЕ

	Введение	9
1	Критический обзор	11
2	Экспериментальная часть	15
2.1	Комплексная переработка алюминиевого некондиционного сырья	15
2.2	Взаимодействие соединений скандия с щелочно-алюминатными растворами	15
2.3	Распределение скандия в производстве глинозема по способу Байера	19
2.4	Методика эксперимента	25
2.4.1	Лабораторные экспериментальные данные	26
2.4.2	Лабораторная установка	30
2.4.3	Построение и разработка математической модели автоклавного выщелачивания красного шлама	31
3	Экономическая часть	36
4	Безопасность и охрана труда	38
	Заключение	40
	Список использованной литературы	41
	Приложение А	42
	Приложение Б	43



## ВВЕДЕНИЕ

**Современное состояние научно-технической проблемы.** Основной областью применения скандия является создание сплавов и керамик. Небольшие добавки (доли процента) скандия значительно повышают сопротивление на разрыв магний-алюминиевых сплавов, повышают устойчивость к окислению хрома и никеля. Керамика с добавлением оксида скандия обладает устойчивостью к высоким температурам и термоудару. Стали, легированные скандием, суперпрочны и пригодны для длительной работы при высоких температурах. Аллюминиево-скандиевые сплавы нашли свое применение в аэрокосмической отрасли. Оксид скандия применяется при создании суперкомпьютеров с большой скоростью обмена данными. Соединения скандия могут применяться в производстве лазеров, солнечных батарей, генераторов. Композиты скандия и вольфрама, хрома, молибдена используются для создания рентгеновских зеркал. Оксид скандия обладает рядом преимуществ при производстве высокотемпературной керамики перед другими оксидами. Так прочность оксида скандия при нагревании возрастает и достигает максимума при 1030°C, в то же время оксид скандия обладает минимальной теплопроводностью и высочайшей стойкостью к термоудару. Скандат иттрия это один из лучших материалов для конструкций, работающих при высоких температурах. Определённое количество оксида скандия постоянно расходуется для производства германатных стёкол для оптоэлектроники.

**Актуальность работы.** Красные шламы (КШ) являются многотоннажным отходом переработки бокситов по способу Байера. На 1 т получаемого из бокситов глинозема образуется 1,1–1,2 т шлама. Шламы содержат недоизвлеченные количества алюминия, входящего в щелочные гидроалюмосиликаты, неизвлекаемые оксиды и гидроксиды железа, соединения редких металлов – титана, циркония, скандия, редкоземельных элементов (РЗЭ), соединения кремния, кальция, магния, остаточную свободную щелочь и ряд других компонентов. В отсутствие комплексной переработки КШ до настоящего времени сбрасываются на шламовые пруды, занимая большие площади земельных угодий и создавая значительные проблемы по охране окружающей среды от загрязнений токсичными компонентами шламов. В то же время по объему накопленных красных шламов и по содержанию в них некоторых ценных компонентов, например, скандия – 90÷120 г/т, они могут рассматриваться как техногенные месторождения этого редкого и рассеянного элемента. В этой связи комплексная переработка КШ с извлечением из них всех ценных компонентов и превращение их в ликвидные продукты, потребляемые в различных отраслях промышленности и техники, и позволяющая одновременно решать проблемы охраны окружающей среды, является актуальной задачей. Два фактора определяют актуальность работ, направленных на комплексную переработку КШ. Первый из них связан с

экономической эффективностью и полнотой извлечения наиболее ценных микрокомпонентов КШ, преимущественно соединений редких металлов, и перевод макрокомпонентов, таких как алюминий, железо, кремний, кальций, магний в ликвидные продукты. Второй – с сокращением сбросов КШ в окружающую среду, удалением из нее исторически накопленных запасов, и решением экологических проблем, связанных с размещением КШ в шламонакопителях. Таким образом, комплексность переработки КШ с превращением всех его составляющих в ликвидные потребляемые продукты и удаление КШ из окружающей среды составляют актуальное и практически важное направление исследований настоящей работы.

**Цель работы** - разработка технологической схемы комплексной переработки красных шламов с оптимизацией процессов щелочного извлечения алюминия и карбонатного выщелачивания скандия с получением ликвидных продуктов алюминия, скандия и кеков, обогащенных по железу, для дальнейшей переработки.

**Объект исследования:** красный шлам бокситового производства.

**Задачи работы:**

- произвести критический анализ способов получения скандия;
- провести физико-химические исследования процесса переработки красного шлама бокситового производства;
- провести оптимизацию процесса красного шлама бокситового производства с получением скандия;

**Теоретической основой исследования** послужили труды зарубежных авторов по данной теме, патентный поиск, материалы международных конференций.

**Методологическая основа** – химический, спектральный и рентгенофазовый анализы, метод полного факторного эксперимента (ПФЭ), критерии Стьюдента и Фишера.

**Практическая база написания** – кафедра «Металлургические процессы, теплотехника и технология специальных материалов» Satbayev University.

**Обоснованием** для написания работы послужили выполненные эксперименты и лабораторные испытания, которые показали возможность получения скандия из красного шлама бокситового производства.

## 1 Критический обзор

В современных условиях планеты все тенденции тесно связаны с комплексной безотходной переработки природных ресурсов и вовлечения многотоннажных промышленных отходов в экологически чистые, безотходные инновационные технологии. Геоэкологические проблемы техногенных отходов связаны не только с охраной окружающей среды, но и непосредственно с экономическим развитием регионов. Образование отходов служит также показателем нерационального использования природных ресурсов, в то время как запасы многих из них находятся на грани истощения. Поэтому реабилитация промышленных отходов представляется актуальной природно-ресурсной, природоохранительной, геоэкологической и экономической задачей. Утилизация отходов является, с одной стороны, средством повышения эффективности производства и сбережения ресурсов, а с другой - естественным, обязательным условием восстановления равновесия в биосфере, поскольку позволяет снижать нагрузку на экосистемы и повышать их устойчивость. В Казахстане действуют различные региональные программы, основной целью которых является обеспечение условий устойчивого развития страны путём создания нормативной, естественнонаучной и технологической базы, т.е. единой государственной политики в сфере обращения с отходами на всех уровнях; обеспечения стабилизации, а в дальнейшем сокращения и ликвидации загрязнения окружающей среды отходами, а также выхода на экономию природных ресурсов за счёт максимального вторичного вовлечения отходов в хозяйственный оборот [1].

Одним из перспективных направлений инновационного процесса является полная переработка промышленных отходов в рамках региональных хозяйственных комплексов. Оно включает извлечение из промышленных отходов дефицитных материалов (чистых оксидов, благородных, цветных, редких, радиоактивных и др. элементов) и создание конструкционных и функциональных материалов с высокими эксплуатационными свойствами взамен природных, традиционных материалов и металлов [2]. Реализация этой стратегии позволит более чем на 25 %, уменьшить потребление первичных природных ресурсов, а также решить вопросы сырьевой безопасности страны. Решение задачи экологического оздоровления окружающей среды в урбанизированных территориях Казахстана решает проблему сырьевой безопасности в нескольких структурообразующих отраслях промышленности. Особенно актуальным это является где накоплены большие объёмы техногенных отходов, в том числе красных шламов [3].

Красный шлам это тонкодисперсный жидкопластичный материал, который является складированным отходом производства глинозёма методами Байера и Байер–спекание. Известно, что красные шламы (КШ) – отходы гидрохимической переработки бокситов по способу Байера, содержат целый

ряд редких элементов, таких, как галлий, титан, цирконий, редкоземельные элементы (РЗЭ) и в том числе скандий, содержание которого в КШ достигает 130 г/т. Такое высокое содержание скандия позволяет рассматривать КШ как техногенное сырье для производства оксида скандия требуемой степени чистоты. С экономической точки зрения извлечение скандия из КШ может быть очень привлекательным, т. к. конечный продукт – оксид скандия высокой степени чистоты, является ликвидным и дорогостоящим товаром, способным окупить значительные затраты на его производство из КШ и принести прибыль [4].

С экологической точки зрения извлечение (как правило, гидрометаллургическими способами) 100–130 г скандия из 1 т КШ с последующим размещением полученного «нового» отхода в виде КШ, не содержащих скандия, но увеличившихся в объеме до 1,1–1,2 тонн (за счет перевода компонентов шлама в другие анионные формы и обводнения при переработке) нецелесообразно, т. к. потребует расширения площадей шламовых прудов под эти «новые» КШ. Поэтому комплексная переработка КШ с вовлечением всего количества этих отходов для получения разнообразных ликвидных продуктов, в том числе и оксида скандия, является насущной необходимостью при разработке методов обращения с КШ [5].

При комплексной переработке КШ большое значение имеет использование для извлечения ценных компонентов тех составляющих шламов, которые остаются в них от основного производства. Речь, прежде всего, идет об остаточной щелочи (NaOH, KOH), содержание которой достигает 5% от исходной массы КШ и которая может быть вовлечена в процессы его переработки. Поэтому предложенный способ карбонатного выщелачивания скандия из КШ в процессе карбонизации щелочного раствора, образующегося при обработке КШ водой, является примером эффективного ресурсосбережения при переработке техногенных отходов. Дополнительным преимуществом такого карбонатного выщелачивания скандия является использование для карбонизации отходящих топочных газов, представленных преимущественно углекислым газом [6].

Попутно при карбонатном выщелачивании скандия из КШ удастся извлечь до 30 % титана и до 50 % циркония, которые могут быть выделены в отдельные концентраты и переработаны с получением своих ликвидных продуктов. Таким образом, карбонатное выщелачивание скандия из КШ при карбонизации пульпы отходящими топочными газами представляет собой часть комплексной переработки этого отхода с получением различных товарных продуктов. Химия карбонатного выщелачивания скандия из КШ обусловлена образованием водорастворимых карбонатных анионных комплексов общей формулы  $[\text{Sc}(\text{CO}_3)_n]^{(2n-3)-}$ , среди которых в литературе описаны такие составы:

- $[\text{Sc}(\text{CO}_3)_2]^-$
- $[\text{Sc}(\text{CO}_3)_3]^{3-}$

–  $[\text{Sc}(\text{CO}_3)_4]^{5-}$

Растворимость комплексных карбонатов скандия с щелочными металлами, натрием, калием, литием в карбонатных растворах достаточно очень высока, чтобы степень извлечения скандия из КШ в этом процессе достигала более 95 %. Однако приведенные значения степени извлечения скандия из КШ в процессе невысоки и не превышают 20 %, что, конечно, недостаточно для разработки эффективной технологической схемы переработки этого сырья. Очевидно, что причины такого поведения скандия в карбонатных растворах при сатурации пульпы углекислым газом обусловлены особенностями протекания химических реакций в многокомпонентных карбонатных гетерогенных системах жидкость-твердое-углекислый газ [7].

Одним из важных компонентов КШ является скандий, извлечение которого из КШ представляет собой сложную технологическую задачу. Потребление скандия во всем мире растет, что обуславливает необходимость реализации его производства из КШ в виде различных соединений, например, в форме оксида или фторида [8]. Применение скандия в алюминиевых сплавах в качестве модификатора является достаточно перспективным, поскольку его добавление улучшает пластические и прочностные характеристики. Введение  $\sim 0,1\text{--}0,3$  % Sc способно повысить прочность алюминиевых сплавов в три раза. Такие сплавы обладают значительной радиационной стойкостью и могут использоваться для конструирования термоядерных реакторов. Помимо этого легкие скандиевые сплавы могут использоваться в авиа- и ракетостроении, автомобильной промышленности, значительно снижая вес машин. Перспективным является использование скандия в новых лазерах на основе Ge–Gd–Sc–гранатов [9]. Скандий при добавлении в карбид титана значительно повышает его твердость. По прогнозам специалистов потребность в скандии будет возрастать, и использование промышленных технологий для его извлечения представляется перспективным. Некоторые технологические решения и схемы извлечения скандия из КШ уже были запатентованы, но комплексная переработка КШ требует дополнительных исследований и оптимизации [10]. Среднее содержания скандия в КШ может достигать 80–120 г/т и в некоторых случаях составляет 150 г/т. Ежегодно в мировом эквиваленте в отвалы направляется 740–1420 т скандия. Примерно 70–80 % мировых запасов скандия сконцентрированы в КШ, но его содержание в них существенно зависит от месторождений. Помимо всего, содержание скандия может существенно разниться от года добычи. Средний химический состав КШ, полученных при переработке бокситов может быть представлен следующим образом, в масс. %:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 45,1,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 13,3,  $\text{CaO}$  – 11,0,  $\text{SiO}_2$  – 9,3,  $\text{Na}_2\text{O}$  – 3,6,  $\text{TiO}_2$  – 4,6,  $\text{MgO}$  – 1,1,  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 0,7, плотность – 3,3 г/см<sup>3</sup>. В последние годы содержание оксида железа в КШ возрастает в связи с увеличением доли бокситов которые отличаются повышенным содержанием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (27,5 %) [11].

*Выводы:* С учетом значительного объема накопленных к настоящему времени КШ, порядка 1 млрд 200 млн тонн, и ежегодного прироста в ~ 45 млн тонн запасы скандия в этом сырье оцениваются в значительную величину. Проблеме извлечения скандия из КШ посвящено большое число научных работ, патентов, обсуждений на конференциях различного уровня. Среди значительного потока литературы по этому вопросу необходимо выделить два направления, одно из которых ограничивается непосредственным извлечением скандия из КШ как наиболее ценного и дорогостоящего его компонента. Второе направление рассматривает попутное извлечение скандия из КШ при комплексной переработке этого техногенного отхода.

## 2 Экспериментальная часть

### 2.1 Комплексная переработка алюминиевого некондиционного сырья

Скандий смело можно назвать металлом двадцать первого века и прогнозировать резкий рост его добычи, рост цен и спрос в связи с переработкой огромного количества каменных углей на жидкое топливо.

Разработана технология концентрирования оксида скандия путем переработки красного шлама в автоклавных условиях при повышенной температуре и высокой концентрации щелочного раствора.

Выделенный концентрат может быть переработан на соединения скандия по схемам, принятым по технологии его получения.

Преимущества: Предлагаемая технология переработки красного шлама позволяет получить автоклавный шлам, обогащенный железом, титаном и скандием, которые будут являться ценным сырьем для дальнейшей комплексной переработки. Это позволит расширить ассортимент использования красных шламов, пригодных для получения скандиевых концентратов с использованием высокотемпературного гидротермального выщелачивания и полигидратной мокрой магнитной сепарации.

На рисунке 1 представлена схема концентрирования оксида скандия из красного шлама. В настоящее время в мировой практике переработка красного шлама гидрохимическим способом с целью концентрирования оксида скандия не проводится.

*Рекомендуемые отрасли применения.* Оксид скандия необходим в перерабатывающих отраслях, использующих редкие металлы (атомная энергетика, электронная, радиотехническая, приборостроительная, космическая, судостроение, медицина, легирующий элемент для алюминиевых сплавов). Скандий обладает высокой теплостойкостью и легкостью, химической и коррозионной стойкостью.

### 2.2 Взаимодействие соединений скандия с щелочно-алюминатными растворами

При переработке бокситов Айетского (Восточно-Аятское) бокситового месторождения на глинозем щелочными методами скандий неравномерно распределяется по твердым и жидким продуктам производства. Основная масса его переходит в красный шлам. Щелочно-алюминатные растворы содержат его в небольшом количестве, так содержание скандия (г/дм<sup>3</sup>) в оборотном растворе байеровской ветви –  $1,2 \cdot 10^{-5}$ ; жидкой фазе бокситовой пульпы –  $1,4 \cdot 10^{-4}$ ; алюминатном растворе –  $5,0 \cdot 10^{-4}$ ; жидкой фазе отвального красного шлама –  $48 \cdot 10^{-5}$ ; подшламовой воде –  $(2,8 - 4,5) \cdot 10^{-4}$ . Еще меньше скандия содержится в растворах глиноземного производства или

отсутствует практически. В то же время растворимость оксида скандия в щелочных растворах составляет по данным различных исследователей от 70 до 100 мг/дм<sup>3</sup> при концентрации Na<sub>2</sub>O – 100 – 130 г/дм<sup>3</sup> и до 1 г/дм<sup>3</sup> при концентрации Na<sub>2</sub>O – 300 г/дм<sup>3</sup>. Растворимость гидроксида скандия в растворах едкого калия составляет 2,12 г/дм<sup>3</sup> при концентрации КОН 13 моль/дм<sup>3</sup>.

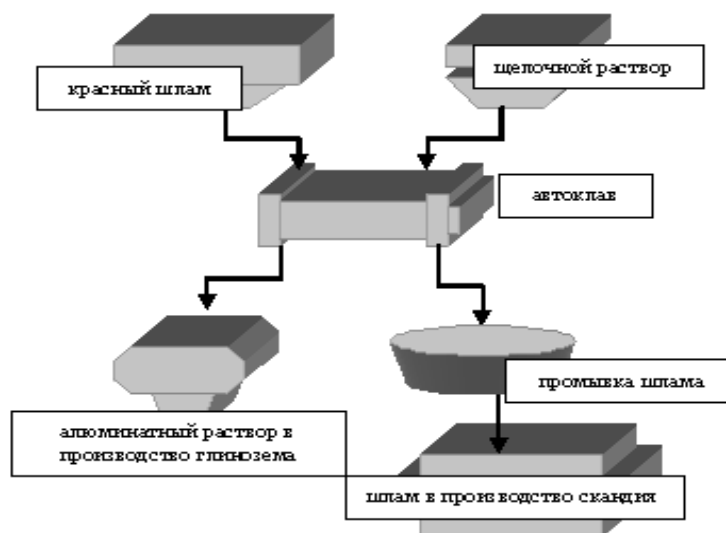


Рисунок 1 – Схема концентрирования оксида скандия из красного шлама

Система NaOH-Sc(OH)<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O изучалась рядом исследователей, получивших отличные друг от друга результаты. Сопоставление данных по растворимости гидроксида скандия приведено на рисунке 2 а. Влияние температуры на равновесие в системе изучено недостаточно. Для левых ветвей равновесной твердой фазой является гидроксид скандия, для правых – гексагидрооксоскандиат натрия дигидрат Na<sub>3</sub>(Sc(OH)<sub>6</sub>) · 2H<sub>2</sub>O. Большое различие в величине растворимости может быть связано с образованием коллоидных растворов. Вследствие этого некоторые изменения в методиках проведения эксперимента привели к получению резко отличающихся результатов. Гидроксид скандия, по-видимому, так же как гидроксид алюминия, с которым он имеет близкие свойства, склонен к образованию коллоидных растворов. Увеличением пептизируемости твердой фазы при использовании радиоактивного изотопа Sc<sup>46</sup> объясняется высокое значение величины растворимости гидроксида скандия в растворе гидроксида натрия, равное 60 г/дм<sup>3</sup> при pH 12.

Возможность получения щелочных коллоидных растворов скандия подтверждается тем, что величина растворимости гидроксида скандия в растворах едкого натрия зависит от количества твердой фазы, находящейся в



равновесии с раствором (рисунок 2, б). Пептизатором гидроксида скандия по аналогии с алюминатными растворами может быть скандиат – ион.

В щелочной среде взаимодействие гидроксида скандия протекает по реакции:

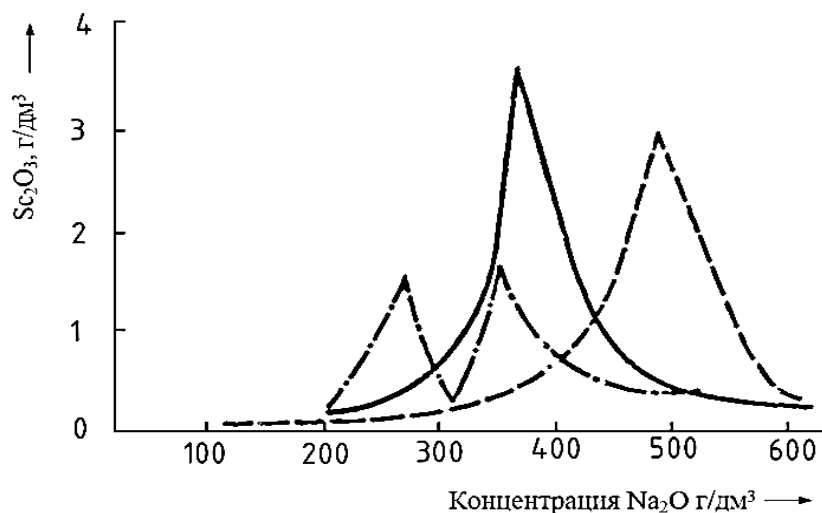
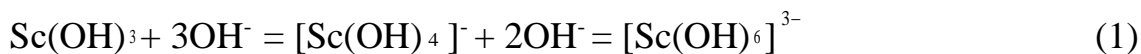


Рисунок 2 – Растворимость в системе NaOH-Sc(OH)<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O при 25 °С

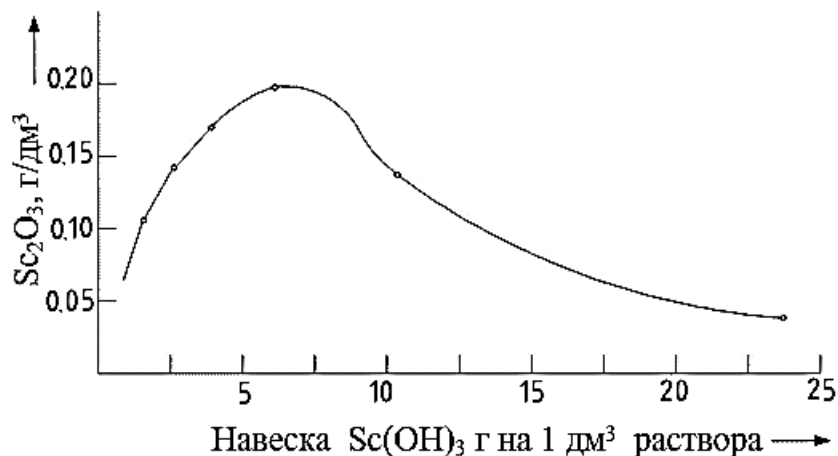


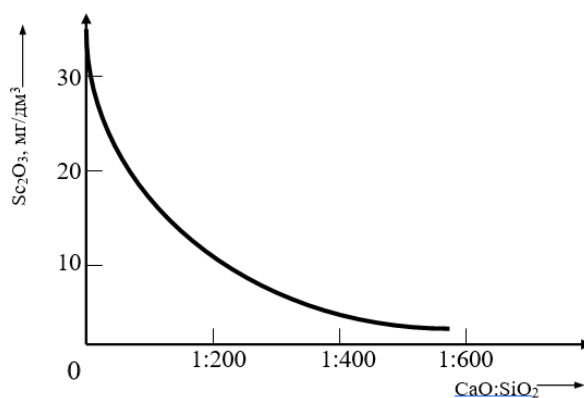
Рисунок 3 – Влияние массы навески гидроксида Sc на переход его в раствор NaOH концентрацией 250 г/дм<sup>3</sup>

В отличие от алюминия основной формой существования скандиатных ионов является  $[\text{Sc}(\text{OH})_6]^{3-}$ , наличие же иона  $[\text{Sc}(\text{OH})_4]^-$  экспериментально пока не подтверждено.

Большое влияние на переход гидроксида скандия в щелочной раствор оказывает наличие примесей, как растворимых, так и практически

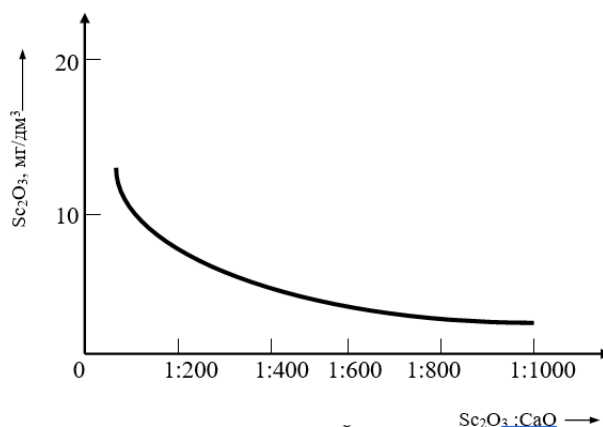
нерастворимых. Такие растворимые примеси, как оксид кремния, гидроксид алюминия, хлорид натрия, при концентрации NaOH до 400 г/дм<sup>3</sup> несколько повышают переход гидроксида скандия в раствор, а с дальнейшим увеличением концентрации едкого натра уменьшают. Нерастворимые примеси при любой щелочности резко уменьшают растворимость гидроксида скандия.

С уменьшением отношения Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> растворимость гидроксида скандия уменьшается (рисунок 3, а).



*a*

CaO : SiO<sub>2</sub> в исходной навеске на переход скандия в щелочной раствор NaOH – 250 г/дм<sup>3</sup> (*a*);



*б*

CaO : Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в навеске на переход скандия в щелочной раствор (*б*)

Рисунок 4 – Влияние отношения

Способ введения гидроксида кальция в щелочной раствор также оказывает влияние на степень перехода скандия в раствор (рисунок 3, б). На рисунке показано влияние отношения CaO : SiO<sub>2</sub> в исходной навеске на

переход скандия в щелочной раствор NaOH – 250 г/дм<sup>3</sup> и влияние отношения CaO : Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в навеске на переход скандия в щелочной раствор

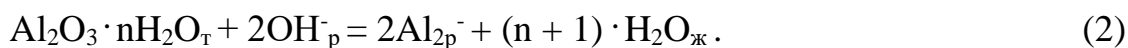
Растворимость гидроксида скандия в водных растворах щелочей и карбонатов натрия, калия и аммония представлена в таблице 1.

Таблица 1 – Растворимость гидроксида скандия в водных растворах при 25 °С

Реагент	Концентрация, моль/дм <sup>3</sup>	Содержание в растворе, г/дм <sup>3</sup>	Состав твердой фазы
NaOH	$8,1 \cdot 10^{-2}$ , 0,22- - 0,29	$1,6 \cdot 10^{-2}$ , 0,5 – 3,2	Sc(OH) <sub>3</sub> · nH <sub>2</sub> O, NaSc(OH) <sub>6</sub> · 6H <sub>2</sub> O
KOH	13,5	2 – 2	Не определено
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$4,16 \cdot 10^{-4} - 15,5 \cdot$ $\cdot 10^{-2}$	0,15 – 11,23	NH <sub>4</sub> Sc(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · · nH <sub>2</sub> O
NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	$2,02 \cdot 10^{-3} - 15,7 \cdot$ $\cdot 10^{-2}$	$0,9 \cdot 10^{-2} - 1,15$	NH <sub>4</sub> Sc(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · · nH <sub>2</sub> O
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$6,6 \cdot 10^{-3} - 1,81$	$3 \cdot 10^{-3} - 1,5$	Основные карбонаты скандия переменного состава
NaHCO <sub>3</sub>	$8,8 \cdot 10^{-2} - 0,92$	0,14 – 16,7	
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$5,72 \cdot 10^{-2} - 2,52$	0,13 – 2,9	
NH <sub>4</sub> OH	$1,4 \cdot 10^{-2}$ , $4,2 \cdot 10^{-2}$ , $13,7 \cdot 10^{-2} - 0,36$	$5 \cdot 10^{-5}$ , $(0,1 - 0,2)10^{-3}$	Sc(OH) <sub>3</sub> · nH <sub>2</sub> O
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + NaOH	Na <sup>+</sup> : CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> = 1,5 - 2,5 : 1 Na <sup>+</sup> : CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> = 3 - - 3,5 : 1	5,32 – 2,76  $(2,2 - 5,8)10^{-3}$	

### 2.3 Распределение скандия в производстве глинозема по способу Байера

Способ Байера в настоящее время – основной способ производства глинозема во всем мире. Этот способ основан на процессах химического вскрытия содержащегося в боксите гидроксида алюминия при нагревании в щелочном растворе и гидролиза полученного алюминатного раствора при его охлаждении с выделением в осадок гидроксида алюминия. Первый процесс называется выщелачиванием и является ключевым пределом способа Байера, второй – выкручиванием или декомпозицией. Они могут быть представлены в виде обратимой реакции:



Технология Байера насчитывает несколько разновидностей: американский, европейский и диаспоровый. Американский вариант применяется для переработки таких бокситов, в которых гидроксид алюминия находится в преобладающем количестве в гиббситовой форме. Этот метод эффективен в том случае, если часть кремния, содержащегося в боксите, является неактивной. Режим выщелачивания относительно «мягкий», концентрация  $\text{Na}_2\text{O}$  в растворе 80 – 130 г/дм<sup>3</sup>, температура 100 - 145 °С. В указанных условиях присутствующие в боксите моногидрид алюминия и кварц не реагируют с щелочью. Поэтому, кроме снижения затрат на оборудование, значительно сокращается расход каустической соды.

Европейский вариант предпочитают при переработке моногидроксидных руд. Для него свойственны более жесткие параметры: температура выщелачивания 200 – 250 °С, содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  в растворе 170 - 260 г/дм<sup>3</sup>. При этом растворяется не только бемит, но и кварц, что ведет к потере глинозема и щелочи в составе образующегося гидроалюмосиликата натрия, поэтому рассматриваемый способ используется только для переработки низкокремнистых бокситов.

*Диаспоровый вариант.* Для выщелачивания боксита используются повышенные температуры 225 – 280 °С и концентрация раствора 240 – 280 г/дм<sup>3</sup>  $\text{Na}_2\text{O}$ , кроме того, процесс ведут при добавке извести в количестве 3 – 5 % от массы боксита и при полном измельчении исходной руды.

Типичная технологическая схема производства глинозема по способу Байера представлена на рисунке 4. Боксит подвергают дроблению и измельчают в мельницах, в которые подают крепкий оборотный раствор с каустическим модулем в пределах 3,1 – 3,7. Дозируют боксит из расчета получения в растворе после выщелачивания  $\alpha_k = 1,5 – 1,7$ . Приготовленную пульпу обескремнивают в мешалках при температуре 100 °С для осаждения растворенного кремния в виде твердого гидроалюмосиликата натрия. Цель операции – предупреждение отложения гидроалюмосиликата натрия в трубках подогревателей автоклавных батарей. Обескремненную пульпу нагревают в теплообменниках с использованием тепла автоклавной пульпы, догревают в автоклавах до температуры выщелачивания (140 – 300 °С) и выдерживают в течение заданного времени. Затем автоклавную пульпу охлаждают до 100 °С, разбавляют промводой до концентрации 120 – 150 г/дм<sup>3</sup>  $\text{Na}_2\text{O}$ , и направляют либо на шламовое поле, в отвал, либо на фильтрацию для дальнейшей переработки. Аллюминатный раствор охлаждают до 55-60 °С и подвергают декомпозиции. Полученный гидроксид алюминия отделяют и отмывают от маточного раствора и прокаливают. Маточный раствор упаривают, выводят на выпарке соду и сульфаты, а оборотный раствор направляют на размол руды.

В процессе выщелачивания бокситов алюминий переходит в раствор в виде алюмината натрия, кремнийсодержащие минералы взаимодействуют с алюминатным раствором с образованием малорастворимого соединения гидроалюмосиликата натрия, железо из железосодержащих минералов остается в шламе в виде гематита или гидрогематита, также остаются в шламе соединения титана, кальция, магния. Из малых примесей бокситов такие, как сера, органические вещества, фосфор, ванадий, галлий, фтор и некоторые другие, главным образом переходят в раствор, а цирконий, хром в основном выводятся со шламом.

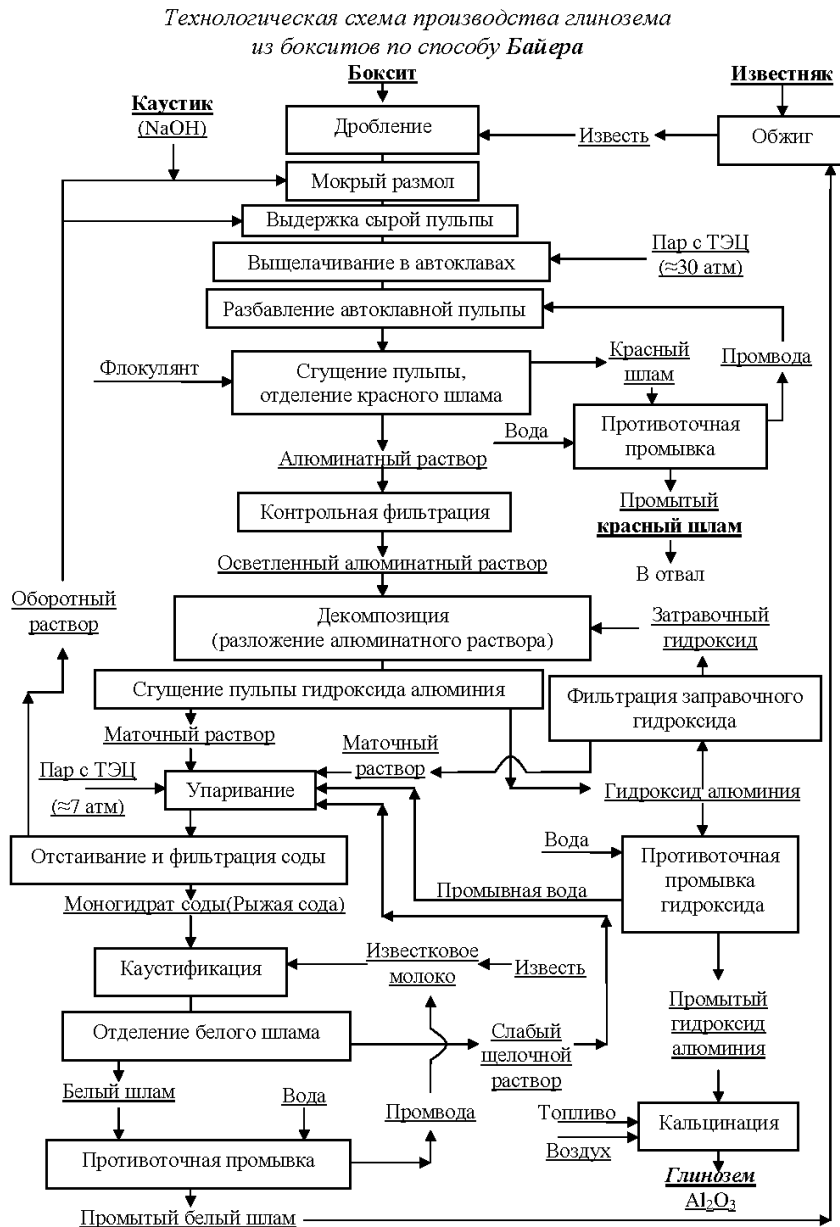


Рисунок 5 – Технологическая схема производства глинозема по способу Байера

Скандий в процессе выщелачивания бокситов практически полностью переходит в красный шлам и лишь незначительная его доля (не более 5-7 %)

– в алюминатный раствор. Распределение скандия по основным продуктам производства в схеме Байера приведено в таблице 2 без характеристики особенностей боксита и технологии.

Если в исходном боксите содержание оксида скандия составляет 0,01 %, то в красном шламе, полученном при переработке по методу Байера – 0,02 %: удвоение содержания скандия в красном шламе происходит из-за того, что выход шлама составляет 50 %.

Таблица 2 – Распределение скандия по продуктам глиноземного производства в схеме Байера

Продукт	Выход, %	Содержание оксида скандия, %
Боксит	100	0,010
Красный шлам	50	0,020
Глинозем	-	0,001

Данные о содержании скандия в сырье и промпродуктах при переработке Айтских бокситов на АО «Алюминий Казахстана» свидетельствуют о том, что в диаспоровом варианте способа Байера переход скандия в раствор при выщелачивании незначителен (5,4 %) и основная масса его концентрируется в красном шламе (таблица 3).

Таблица 3 – Содержание сопутствующих элементов при байеровской переработке бокситов

Элемент	Твердые фазы, содержание, %			Алюминатный раствор, г/дм <sup>3</sup>
	Боксит	Красный шлам	Глинозем	
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,0440	0,0690	0,005	0,25
Ga	0,005	0,0046	0,008	0,19
La	0,014	0,027	0,001	-
Sc	0,0049	0,093	Следы	-
TiO <sub>2</sub>	2,03	4,17	0,003	0,001

Изучено поведение скандия и редкоземельных элементов в целом при автоклавном выщелачивании диаспор-бемитовых бокситов в зависимости от изменения основных технологических параметров процесса дозировки оксида кальция, температуры процесса и продолжительности. В таблице 4 приведены результаты выщелачивания боксита следующего состава, (%): Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 52,43; TiO<sub>2</sub> – 2,05; V – 0,025; Sc – 0,0038; Ga – 0,0042 и кремневый

модуль ( $\mu_{Si}$ ) = 12,05 – при условиях: температура – 235 °С, концентрация активной каустической щелочи производственного оборотного раствора – 235 г/дм<sup>3</sup> и каустический модуль ( $\alpha_k$ ) – 3,35.

Таблица 4 – Извлечение скандия при автоклавном выщелачивании боксита в зависимости от дозировки оксида кальция

Дозировка CaO в бокситовой шихте	Массовое содержание компонентов в шламе, %		Извлечение, %	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sc	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sc
2,30	12,15	0,0086	90,18	3,85
4,00	12,62	0,0081	88,89	1,9
5,00	12,66	0,0082	88,49	1,8

Время выдержки при реакционной температуре 2 часа. Дозировка боксита из расчета получения в алюминатном растворе  $\alpha_k = 1,65$ . Содержание оксида кальция в бокситовой шихте варьировалось: от 2,3 (в исходной шихте) до 8 % . При переработке бокситов по диаспоровому варианту способа Байера, скандий почти не переходит в щелочно-алюминатные растворы: даже при содержании CaO 2,3 %, то есть в условиях максимального получения глинозема (90,18 %), скандий практически весь остается в красном шламе. Влияние повышения температуры выщелачивания, а также продолжительности процесса исследовалось на пробе боксита следующего состава, %: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 51,32; TiO<sub>2</sub> - 2,10; V - 0,019; Sc - 0,0045; Ga - 0,0036 и  $\mu_{Si} = 11,25$ . Концентрация производственного раствора - 200,5 г/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>O, дозировка раствора на  $\alpha_k - 1,55$ , содержание CaO в бокситовой шихте 4 %. Установлено, что процессы, определяющие переход скандия и редкоземельных элементов в щелочно-алюминатный раствор, мало зависят от температуры, хотя и отмечается тенденция к некоторому повышению их извлечения с увеличением температуры, однако порядок изменения величин входит в пределы ошибки анализа. Это объясняется поведением карбонатов кальция, магния и шамозита, в состав которых, согласно данным лазерного микрозондового анализа бокситов, на принципах изоморфного замещения входит скандий.

В процессе автоклавного выщелачивания шамозит частично вскрывается с образованием гидроалюмосиликата натрия и магнетита. Доломит CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> реагирует с щелочно-алюминатным раствором, высвобождая в последний ионы Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> (а соответственно, ассоциированные с ним микрокомпоненты). Далее ион Mg<sup>2+</sup> может входить в образующийся магнетит, в который также войдет, замещая изоморфно Mg<sup>2+</sup> и Fe<sup>2+</sup>, и ион Sc<sup>3+</sup>, частично перешедший в раствор в результате разложения данных минералов – концентратов скандия. Повышенное содержание скандия и магния соответственно в 2,5 – 3,5 и в 2 – 3 раза больше, чем в

исходном красном шламе, определено в выделенной из него магнитной магнетит-шамозитовой фракции.

Таким образом, в условиях диаспорового варианта способа Байера скандий почти полностью переходит в красный шлак, который и рассматривается как сырьевой источник скандия. Также подтверждаются данные о том, что основная масса скандия при байеровской переработке бокситов переходит в красный шлак и в то же время определено содержание скандия в производственном растворе, г/дм<sup>3</sup>: оборотный байеровский раствор -  $1,2 \cdot 10^{-5}$ ; алюминатный раствор -  $5 \cdot 10^{-4}$ ; жидкая фаза бемитовой пульпы -  $1,4 \cdot 10^{-4}$ ; жидкая фаза отвального красного шлама -  $4,8 \cdot 10^{-6}$ , подшламовая вода -  $(2,8 - 4,8) \cdot 10^{-4}$ . Наиболее подходящей для извлечения скандия является подшламовая вода, отличающаяся простым химическим составом и наименьшим солевым фоном. Предлагается предусмотреть в технологической схеме обработку подшламовой воды с целью извлечения скандия при возвращении ее со шламового поля и перед подачей на промывку красного шлама.

Факторами, определяющими высокое содержание скандия в красном шламе наряду с повышенным содержанием его в исходном боксите являются: максимальное извлечение глинозема и других компонентов и исключение ввода в процесс посторонних материалов, разубоживающих шлак, или удаление их из сырья, т.е. достижение минимально возможного выхода шлама. Ценность байеровского красного шлама, как источника для получения скандия, зависит не только от содержания в нем скандия, но и соотношения содержания других макро – (алюминий, железо, кремний, щелочные и щелочно-земельные металлы, титан) и микрокомпонентов (хром, цирконий, редкоземельные элементы и др.), максимальное селективное удаление части которых в основных процессах глиноземного производства значительно превышает технологичность и экономичность переработки шлама.

Для проведения эксперимента был взят красный шлак, полученный в процессе переработки Айетских бокситов на АО «Алюминий Казахстана».

На рисунке 5 представлено распределение скандия при производстве глинозема на АО «Алюминий Казахстана». Количество скандия, поступающее в процесс с бокситом, принято за 100 %. На стадии размола в жидкую фазу пульпы скандий практически не переходит. С продукционным гидроксидом алюминия выводится не более 2 % скандия от исходного количества. Основная масса скандия уходит в составе красного шлама на шламовые поля.

Скандий в процессе переработки боксита практически полностью концентрируется в твердой фазе отвального шлама. Содержание скандия в байеровском красном шламе почти в 2 раза выше, чем в исходном боксите.



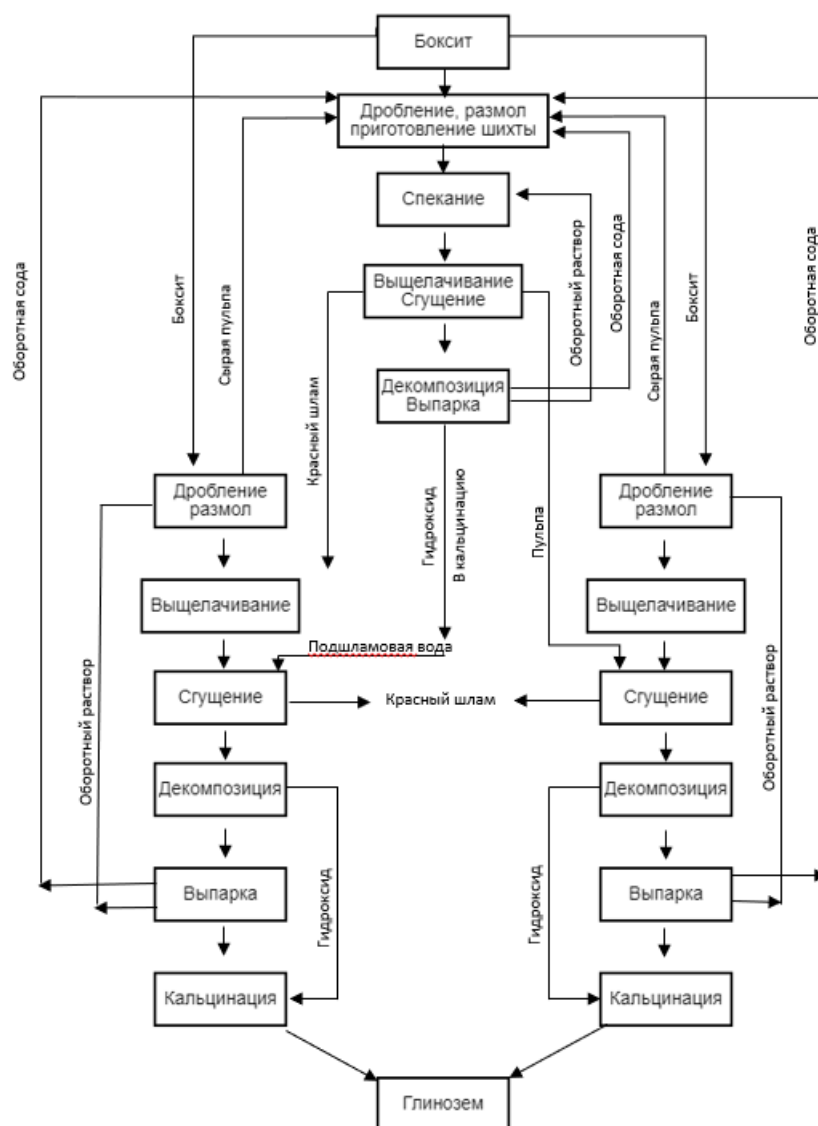


Рисунок 6 – Распределение скандия в производстве глинозема Айтских бокситов на АО «Алюминий Казахстана»

## 2.4 Методика эксперимента

Извлечение глинозема из красного шлама при автоклавном выщелачивании исследовано недостаточно полно, поскольку красные шламы глиноземного производства могут иметь различный химический состав могут иметь существенные отличия в минералогическом составе, что неизбежно скажется на переходе соединений алюминия в раствор. Как известно различные красные шламы имеют аналогичные физические свойства, из которых наиболее существенны высокая дисперсность, способность к уплотнению при хранении (слёживание), высокую способность к комкованию и высокую влажность.

На рисунке 6 представлена схема переработки красного шлама с получением скандия, по которой и проводился эксперимент.

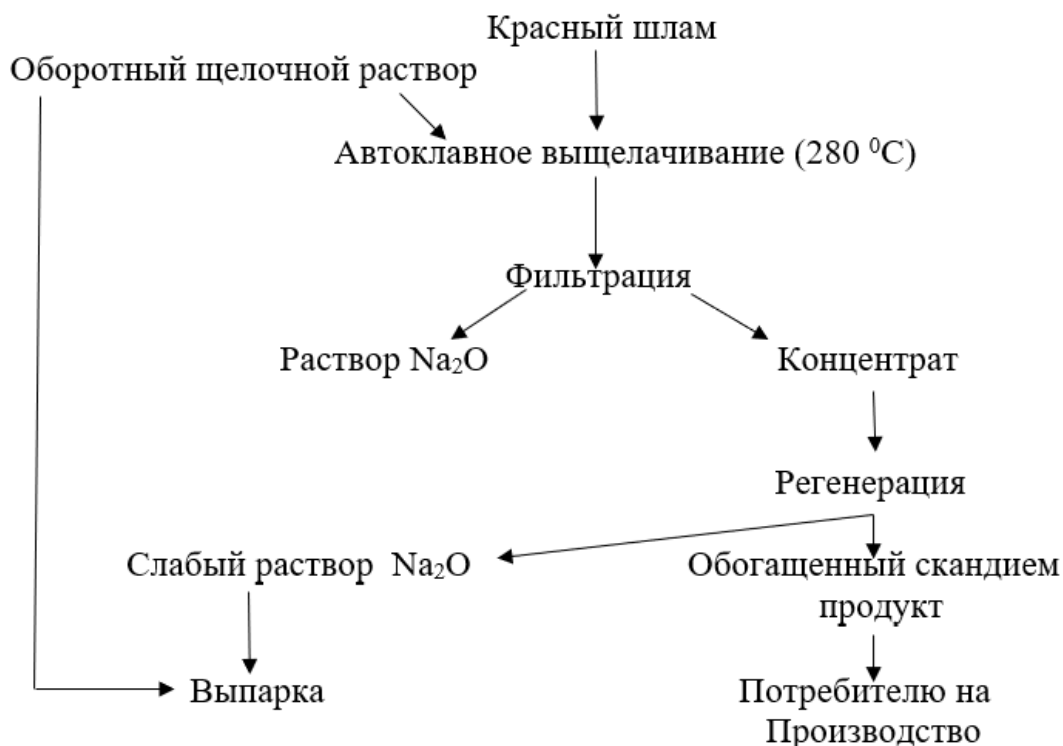


Рисунок 7 – Схема переработки красного шлама с получением скандия

### 2.4.1 Лабораторные экспериментальные данные

Нами был приготовлен щелочной раствор концентрацией 496 г/дм<sup>3</sup>. Анализ на определение концентрации щелочи в растворе был произведен следующим образом: после фильтрации и охлаждения взято 10 мл приготовленного щелочного раствора, который разбавили 200 мл дистиллированной воды. Полученный раствор залили в 2 колбы по 5 мл в каждую и добавили дистиллированную воду; в качестве индикатора использовали фенолфталеин. После внесения фенолфталеина растворы приобрели малиновую окраску. Затем растворы титровали HCl (0,2 норм) до обесцвечивания. По количеству пошедшей на титрование соляной кислоты провели анализ на щелочь:

$$V_{\text{HCl}} = 16,0.$$

Проводим расчет на определение концентрации щелочи:

$$C_{\text{Na}_2\text{O}} = (16,0 \cdot 6,2) / 0,2 . \quad (3)$$

$$6,2 = M_{\text{Na}_2\text{O}} : 2 \cdot 2.$$

Результат – 496 г/дм<sup>3</sup>.

Далее использовались два автоклава, изготовленные из нержавеющей стали, объемом 200 мл каждый, в которые залили приготовленный щелочной раствор. В каждый автоклав внесли расчетное количество красного шлама - 60 грамм, которые тщательно размешали. В воздушный термостат, предварительно нагретый до температуры 280 °С, закрепили данные автоклавы и включили перемешивание автоклавов со скоростью вращения приблизительно 36 об/мин. Продолжительность времени выщелачивания различна. Один из автоклавов перемешивался с красным шламом в течение 30 минут, второй - 60 минут.

После выщелачивания растворы отфильтровали, твердую фазу отделили от жидкой и промыли водой. Жидкую фазу поместили в полиэтиленовые сосуды, а твердую – в сушильный шкаф. Взвесили на аналитических весах:

- 1) шлам после выщелачивания в течение 30 минут – 43,2 грамма;
- 2) шлам после выщелачивания в течение 60 минут – 41,3 грамма.

Затем оба шлама отправили химический анализ, результаты которого приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Химический состав красного шлама

Пробы	Наименование продукта	Содержание, %							
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	C	Sc	CaO	ППП
1	Исходный красный шлам	21,42	27,1	14,90	11,8	1,22	0,0072	1,96	21,6
2	Шлам после выщелачивания в течение 30 минут	18,7	35,1	18,92	12,5	0,65	0,0087	2,52	11,6
3	Шлам после выщелачивания в течение 60 минут	16,3	39,26	20,04	12,3	0,31	0,0096	2,24	9,54

*Анализ жидкой фазы:*

1) жидкую фазу после выщелачивания в течение тридцати минут в объеме 5 мл разбавили в 250 мл дистиллированной воды. Получившийся раствор тщательно размешали и поместили в 2 колбы объемами 10 мл каждая. Добавили еще по 50 мл дистиллированной воды в каждую колбу, а также фенолфталеин. Растворы приобрели малиновую окраску. Провели титрование соляной кислотой (0,2 норм) до обесцвечивания. HCl ушло 14,95. Провели анализ:

$$R = (5 \cdot 10) / 250 = 0,2. \quad (4)$$

$$C_{Na_2O} = (V_{HCl} \cdot 0,2 \cdot 31) / R = 463,45 \text{ г/дм}^3; \quad (5)$$

2) жидкую фазу после выщелачивания в течение шестидесяти минут разбавили в 250 мл дистиллированной воды. Получившийся раствор

тщательно размешали и поместили в 2 колбы объемом 10 мл каждая. Добавили еще по 50 мл дистиллированной воды в каждую колбу, а также фенолфталеин. Растворы приобрели малиновую окраску. Провели титрование HCl (0,2 норм) до тех пор, пока растворы не обесцветились. HCl ушло 14,95.

$$R = (5 \cdot 10) / 250 = 0,2 \quad (6)$$

$$C_{\text{Na}_2\text{O}} = (V_{\text{HCl}} \cdot 0,2 \cdot 31) / R = 463,45 \text{ г/дм}^3. \quad (7)$$

Анализ жидкой фазы приведен в таблице 6, результаты спектрального анализа – в таблице 7.

Таблица 6 – Анализ жидкой фазы после выщелачивания

Пробы	Наименование продукта	Содержание, г/дм <sup>3</sup>		
		Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
1	Раствор после выщелачивания красного шлама(30 мин)	427,8	10,176	0,42
2	Раствор после выщелачивания красного шлама (60 мин)	430,3	16,3	0,50

Таблица 7 – Результаты спектрального анализа

Пробы	Sc	Na	Al	Fe	Si	Ca	Ti	Mg	V
1	<0,001	Очень много	~1 %	много	много	~1 %	~1 %	≤ 0,1	<0,01
2	~0,03		>1 %			много	много	> 0,3	<0,01
3	~0,03		много			много	много	> 0,3	<0,01

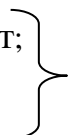
*Результаты рентгено – фазового анализа:*

– исходный красный шлам:

– Содалит;

– Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

– Каолинит;



- $\text{TiO}_2$ ;                   очень мало;
- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

- Шлам после выщелачивания (280 °С):
- Содалит;
- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;

В исходном красном шламе основными фазами являются содалит и гематит. Очень мало содержится каолинита, оксида титана и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Содалит имеет кубическую решетку, что хорошо согласуется с эталонными данными. Гематит имеет гексагональную решетку, что в пределах ошибки хорошо совпадает с эталонными данными. Линии содалита исходного красного шлама расширены. Так, самая сильная линия содалита имеет полуширину, равную 3 мм. Уширение линий содалита связано с дисперсностью и искажением кристаллической решетки.

Итак, красный шлам после выщелачивания (280 °С) состоит из содалита и гематита. Их параметры совпадают с эталонами (рисунок 7).

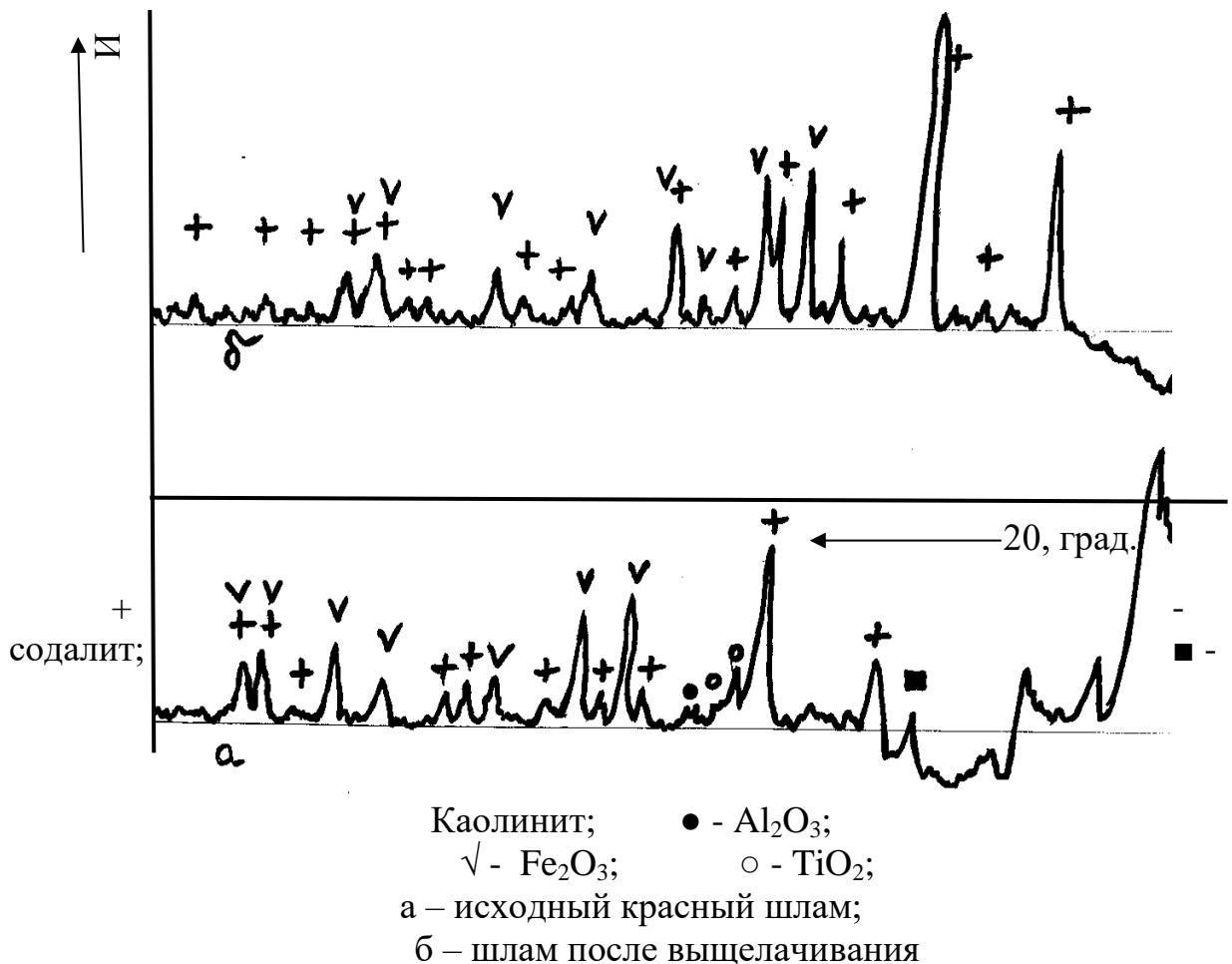


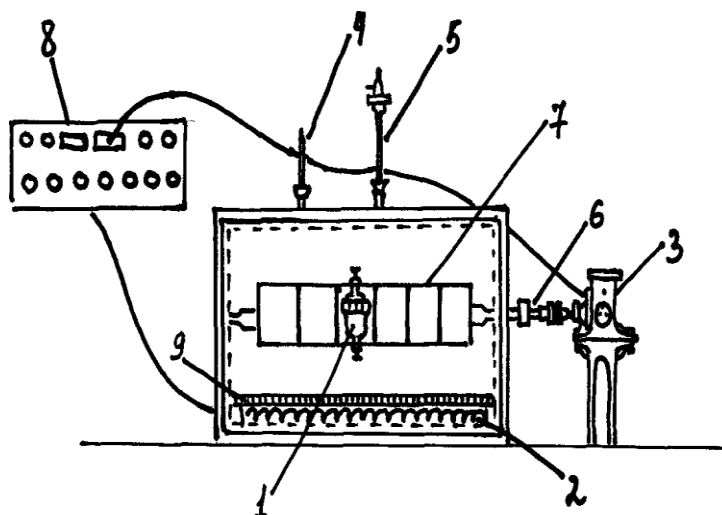
Рисунок 8 – Дифрактограмма красного шлама

После нагрева красного шлама до 280 °С улучшилась окристаллизованность и уменьшилось искажение кристаллической решетки содалита и его линии стали более четкими. Полуширина линии  $d = 3,62$  мм стала 1,5 мм.

#### 2.4.2 Лабораторная установка

На рисунке 8 представлена лабораторная установка, которая представляет собой воздушный термостат из толстостенных железных боковин.

Стенки термостата изолированы для сохранения тепла. Внизу имеется мощная спираль ( $D = 2-3$  мм) 2, которая под действием электрического тока нагревается до необходимой температуры. Автоклав емкостью 250 мл изготовлен из нержавеющей стали. Его загружают во вращающуюся станину с перегородками, которая соединена с приводом, идущим на редуктор. Редуктор с помощью муфты присоединен к электромотору 3. Под действием электрического тока редуктор вращается и приводит в движение привод со станиной. В результате автоклав вращается в течение заданного промежутка времени. Скорость вращения – 33 об/мин. Сверху для контроля температуры имеется контактный термометр 5, который присоединен к автоматическому устройству. Для приведения в действие трехфазного электромотора 3 имеется пультуправление 8 с необходимыми пакетниками для подключения электрического тока.



- 1 – автоклав; 2 – спираль; 3 – электромотор;  
4 – спиртовой термометр; 5 – контактный термометр;  
6 – подшипник; 7 – станина с перегородками;  
8 – пультуправление; 9 – решетка

Рисунок 9 – Установка для выщелачивания красного шлама

### 2.4.3 Построение и разработка математической модели автоклавного выщелачивания красного шлама

Выщелачивание красного шлама проводилось раствором  $\text{Na}_2\text{O}$  различной концентрации (350, 400, 450, 500 г/дм<sup>3</sup>) в течение 30, 40, 50, 60 минут, при температурах 250, 260, 270, 280 °С и отношении жидкое : твердое (Ж:Т) 2:1, 2,5:1, 3:1.

Критерием оптимизации процесса выщелачивания красного шлама является выход скандия.

В процессе построения математической модели участвуют четыре независимые переменные:  $X_1$  – температура;  $X_2$  – время;  $X_3$  – соотношение Ж:Т;  $X_4$  – концентрация  $\text{Na}_2\text{O}$ . При планировании по схеме полного факторного эксперимента (ПФЭ) реализуются все возможные комбинации факторов на всех выбранных для исследования уровнях.

Необходимое число опытов  $N$  при ПФЭ определяется по формуле;

$$N = n^k, \quad (8)$$

где  $n$  – количество уровней;

$k$  – число факторов, в нашем случае  $N = 2^4 = 16$  (опытов).

Полное уравнение регрессии в общем виде представляет уравнение:

$$Y = Y_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_4 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{14}X_1X_4 + b_{23}X_2X_3 + b_{24}X_2X_4 + b_{34}X_3X_4 + b_{123}X_1X_2X_3 + b_{124}X_1X_2X_4 + b_{234}X_2X_3X_4 + b_{134}X_1X_3X_4 + b_{1234}X_1X_2X_3X_4, \quad (9)$$

где  $X_1, X_2, X_3, X_4$  – независимые переменные в нормированном виде.

Условия эксперимента приведены в таблице 8.

Таблица 8 – Условия эксперимента выщелачивания красного шлама

Переменные	$X_1, (^\circ\text{C})$	$X_2, (\text{мин})$	$X_3, (\text{Ж:Т})$	$X_4, (\text{г/дм}^3)$
Нижний уровень	250	30	2:1	350
Верхний уровень	280	60	3:1	500

В таблице 9 приведена расширенная матрица планирования ПФЭ и результаты 16-ти опытов двух параллельных измерений выщелачивания красного шлама.

Коэффициенты уравнения регрессии определяются по формуле:

$$b_j = \frac{\sum X_{ij}Y_i}{N}. \quad (10)$$

Свободный член уравнения  $Y_0$  определяется:

$$Y_0 = \frac{\sum_{i=1}^N \bar{Y}_j}{N} = 77,6. \quad (11)$$

$$\begin{aligned} b_1 &= 1,5; & b_{12} &= -0,181; & b_{24} &= 0,46; & b_{234} &= -0,46; \\ b_2 &= 2,65; & b_{13} &= -1,41; & b_{34} &= -0,806; & b_{134} &= -0,1; \\ b_3 &= 4,381; & b_{14} &= 0,225; & b_{123} &= 1,056; & b_{1234} &= 1,74. \\ b_4 &= 4,3; & b_{23} &= -1,4; & b_{124} &= -1,62; \end{aligned}$$

Уравнение регрессии (математическая модель) выщелачивания красного шлама примет вид:

$$\begin{aligned} Y = & 77,6 + 1,5 X_1 + 2,65 X_2 + 4,381 X_3 + 4,3 X_4 - 0,181 X_1 X_2 - 1,41 X_1 X_3 \\ & + 0,225 X_1 X_4 - 1,4 X_2 X_3 + 0,46 X_2 X_4 - 0,806 X_3 X_4 + 1,056 X_1 X_2 X_3 - \\ & - 1,62 X_1 X_2 X_4 - 0,46 X_2 X_3 X_4 - 0,1 X_1 X_3 X_4 + 1,74 X_1 X_2 X_3 X_4. \end{aligned} \quad (12)$$

Зависимость коэффициентов уравнения регрессии можно проверять для каждого коэффициента в отдельности по критерию Стьюдента (приложение А). Исключение из уравнения регрессии незначимого коэффициента не скажется на остальных коэффициентах.

Дисперсия коэффициентов:

$$b_j = \frac{S_{\text{восп}}}{\sqrt{N}}, \quad (13)$$

где  $N$  – количество опытов ( $N=16$ ).

Дисперсия воспроизводимости:

$$S_{\text{восп}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N S_i^2}{N}}, \quad (14)$$

где  $S_j^2$  – дисперсия единичного измерения.

$$S_j^2 = (Y_1 - \bar{Y})^2 + (Y_{11} - \bar{Y})^2. \quad (15)$$

$$\begin{aligned} S_1^2 &= 8; & S_5^2 &= 8; & S_9^2 &= 4,5; & S_{13}^2 &= 8; \\ S_2^2 &= 8; & S_6^2 &= 4,5; & S_{10}^2 &= 0; & S_{14}^2 &= 4,5; \\ S_3^2 &= 4,5; & S_7^2 &= 9,245; & S_{11}^2 &= 8; & S_{15}^2 &= 4,5; \\ S_4^2 &= 4,5; & S_8^2 &= 3,125; & S_{12}^2 &= 4,5; & S_{16}^2 &= 4,5. \end{aligned}$$

$$S_{\text{восп}} = 3,5, S_{b_j} = 1,08 / \sqrt{16} = 0,6$$

Оценим значимость коэффициентов по критерию Стьюдента:



$$t_j = \frac{b_j}{S_{bj}}. \quad (16)$$

Табличное значение критерия Стьюдента для уровня значимости  $p = 0,05$  и числа степеней свободы  $f = N(m - 1)$ , где  $m = 2$  – количество параллельных опытов,  $f = 16 \cdot (2 - 1) = 16$ .

Таблица 9 – матрица полного факторного эксперимента извлечения скандия

	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>4</sub>	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	X <sub>2</sub> X <sub>4</sub>	X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> X <sub>4</sub>	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>	Y1	Y2	Y
1	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	86	90	88
2	-	-	+	+	+	-	-	-	-	+	+	+	-	-	+	83	87	85
3	-	+	+	+	-	-	-	+	+	+	-	-	+	-	-	84	87	85,5
4	+	-	+	+	-	+	+	-	-	+	-	-	-	+	-	82	85	83,5
5	+	+	-	+	+	-	+	-	+	-	-	+	-	-	-	80	84	82
6	-	-	-	+	+	+	-	+	-	-	-	+	+	+	-	64	67	65,5
7	-	+	-	+	-	+	-	-	+	-	+	-	-	+	+	82,5	86,8	84,65
8	+	-	-	+	-	-	+	+	-	-	+	-	+	-	+	80	82,5	81,25
9	+	+	+	-	+	+	-	+	-	-	+	-	-	-	-	79	82	80,5
10	-	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	+	-	78	78	78
11	-	+	+	-	-	-	+	+	-	-	-	+	-	+	+	77	81	79
12	+	-	+	-	-	+	-	-	+	-	-	+	+	-	+	75	78	76,5
13	+	+	-	-	+	-	-	-	-	+	-	-	+	+	+	74	78	76
14	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	+	63	66	64,5
15	-	+	-	-	-	+	+	-	-	+	+	+	+	-	-	65	68	66,5
16	+	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	-	+	-	64	67	65,5

$$Y_0 = 77,6$$

$t_{кр. табл.} = 2,12$ ; если  $t_j$  больше  $t_{кр. табл.}$ , то этот коэффициент значим.  
 $t_1 = 2,5$  – значим;  $t_4 = 7,16$  – значим;  $t_{14} = 0,375$  – не значим;  
 $t_2 = 4,4$  – значим;  $t_{12} = 0,3$  – не значим;  $t_{23} = 2,3$  – значим;  
 $t_3 = 7,3$  – значим;  $t_{13} = 2,35$  – значим;  $t_{24} = 0,76$  – не значим;  
 $t_{34} = 1,34$  – не значим;  $t_{124} = 2,7$  – значим;  $t_{134} = 0,16$  – не значим;  
 $t_{123} = 1,76$  – не значим;  $t_{234} = 0,76$  – не значим;  $t_{1234} = 2,9$  – значим.

Следовательно, из уравнения регрессии можно исключить незначимые члены и оно примет вид:

$$Y = 77,6 + 1,5 X_1 + 2,65 X_2 + 4,381 X_3 + 4,3 X_4 - 1,41 X_{13} - 1,4 X_{23} - 1,62 X_{124} + 1,74 X_{1234}. \quad (17)$$

Проверим адекватность полученного уравнения по критерию Фишера (приложение Б):

$$F = S_{ост.}^2 / S_{воспр.}^2. \quad (18)$$

$$S_{ост.}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (Y_i - \bar{Y})^2}{N - L}, \quad (19)$$

где  $L = 9$  – количество значимых коэффициентов.

$$\begin{array}{lll} (Y_1 - \bar{Y})^2 = 4, & (Y_7 - \bar{Y})^2 = 4,6225, & (Y_{13} - \bar{Y})^2 = 4, \\ (Y_2 - \bar{Y})^2 = 4, & (Y_8 - \bar{Y})^2 = 1,5625, & (Y_{14} - \bar{Y})^2 = 2,25, \\ (Y_3 - \bar{Y})^2 = 2,25, & (Y_9 - \bar{Y})^2 = 2,25, & (Y_{15} - \bar{Y})^2 = 2,25, \\ (Y_4 - \bar{Y})^2 = 2,25, & (Y_{10} - \bar{Y})^2 = 0, & (Y_{16} - \bar{Y})^2 = 2,25, \\ (Y_5 - \bar{Y})^2 = 4, & (Y_{11} - \bar{Y})^2 = 4, & S_{ост.}^2 = 9,385 / (16 - 11) = 1,8 \\ (Y_6 - \bar{Y})^2 = 2,25, & (Y_{12} - \bar{Y})^2 = 2,25, & F = 3,2 / 1,17 = 2,7. \end{array}$$

Табулированное значение критерия Фишера для  $p = 0,05$ ,  $f_1 = N - L = 7$ ,  $f_2 = N(m - 1) = 16$ :  $F(f_1, f_2) = 2,9$ , где  $p$  – уровень значимости;  $f_1$  – число степеней свободы дисперсии адекватности;  $f_2$  – число степеней свободы дисперсии воспроизводимости. Если полученное дисперсионное отношение оказывается меньше табличного ( $2,65 < 2,9$ ), то уравнение адекватно эксперименту.

Полученное уравнение регрессии с достаточной точностью описывает процесс выщелачивания красного шлама в заданных пределах измерения четырех параметров, и, следовательно, данная математическая модель может быть использована для нахождения оптимальных условий процесса.

### 3 Экономическая часть

Скандий – является редкоземельный металл, близкий по свойствам к алюминию. Ряд уникальных особенностей сделала скандий одним из наиболее востребованных, дорогих и ликвидных металлов. Прежде всего, 0,1 % - 0,5 % этого металла в составе алюминиевого сплава позволяют снизить вес готового изделия на 15 % - 20 %. Для гражданской авиации это – огромный рывок, позволяющий значительно повысить эффективность использования воздушных судов. Важно также учитывать, что другие возможности оптимизации, основанные на доступных технологиях, конструкторами практически исчерпаны. Оксид скандия - прочный и тугоплавкий материал, обладающий низкой теплопроводностью. При этом он очень устойчив к резким скачкам температуры – термоударам. Это делает его очень перспективным материалом для применения в реактивных двигателях, металлургии, мощных тепловых машинах. Уникальна способность скандия к легированию сверхтвердых материалов, а берририд скандия – лучший из известных в настоящее время сплавов по сочетанию таких свойств как прочность и устойчивость к высоким температурам. При производстве скандия из красной шлами применяется выщелачивание, где можно добиться хороших результатов.

В течении 3-х месяцев во время лабораторной работы были выявлены положительные результаты. В таблице 10 показаны затраты за 3 месяца.

Таблица 10 – затраты на оборудование

Наименование оборудования	Цена	Количество	Расчет амортизационных отчислений, %	Годовая сумма амортизации, тг
Автоклав	300 000	1	10	30000

Таблица 11 – Затраты на основные и вспомогательные материалы

Наименование материалов	Расход материалов, кг	Стоимость единицы, тг	Общая стоимость, тг
Красный шлам	100	1800	180000
Карбонатные растворы	10	750	7500
Итого:			187500

Таким образом, общая стоимость оборудования составляет 300000 тг. За год сумма амортизационных отчислений за оборудование составит 30000 тг. За 3 месяца сумма амортизационных отчислений за оборудование составит 7500 тг. Рассчитаем затраты на основные и вспомогательные материалы, используемые непосредственно для проведения 16-ти экспериментов, а также для проведения химических анализов.

*Выводы:* затраты на основные и вспомогательные материалы составляют 195000 тенге за 3 месяца. За месяц составляет 65000 тенге.

Рентабельность продукции рассчитывается как отношение прибыли от продаж к расходам по обычной деятельности. В целом рентабельность отражает экономическую эффективность производства. Анализ рентабельности продукции позволяет судить о целесообразности выпуска продукции. Таким образом, срок окупаемости займет около 2 года.

## 4 Безопасность и охрана труда

При работе с автоклавом необходимо стоять на диэлектрическом коврикe.

Регулярно при наличии давления необходимо:

- приподнимать щиток предохранительного клапана для предотвращения его пригорания;
- продувать водоуказательное стекло путем медленного поворота маховика нижнего вентиля, остерегаясь при этом ожогов паром или горячей водой.

При работе с автоклавом запрещается:

- эксплуатация автоклава при любой неисправности, в первую очередь предохранительного клапана;
- оставлять автоклав без надзора во время работы;
- доливать воду в автоклав при наличии давления в рабочей камере;
- проводить ремонт автоклава при наличии давления;
- проводить ремонт электрической части автоклава под напряжением;
- эксплуатация автоклава при неисправных электроконтактном манометре или мановакууметре а также при истечении срока их поверки;
- эксплуатация автоклава без заземления;
- открывать крышку при наличии давления в рабочей камере автоклава.

По окончании работы работник обязан выполнить следующее:

- выключить автоклав от электропитания;
- привести в порядок рабочее место;
- убрать инструмент и приспособления в специально отведенные для него места хранения;
- обо всех замеченных неисправностях и отклонениях от нормального состояния сообщить руководителю работ;
- привести рабочее место в соответствие с требованиями пожарной безопасности;
- спец одежду и спец обувь оставить в "грязной" раздевалке, помыться и переодеться.

*Действие при аварии, пожаре, травме.*

В случае возникновения аварии или ситуации, в которой возможно возникновение аварии немедленно прекратить работу, предпринять меры к собственной безопасности и безопасности других рабочих, сообщить о случившемся руководителю работ.

В случае возникновения пожара немедленно прекратить работу, сообщить в пожарную часть, своему руководителю работ и приступить к тушению огня имеющимися средствами.

В случае получения травмы обратиться в медпункт, сохранить по возможности место травмирования в том состоянии, в котором оно было на момент травмирования, доложить своему руководителю работ лично или через товарищей по работе.

Работу в аппаратах высокого давления осуществляют в соответствии с производственной инструкцией, утвержденной техническим руководителем организации. Инструкция должна предусматривать:

а) подготовку аппарата к остановке с обеспечением мер, исключающих его ошибочный пуск;

б) порядок действий обслуживающего персонала в случае аварийной остановки аппарата;

в) организацию работ по ремонту или обслуживанию аппарата;

г) порядок допуска людей для работы в аппарате и меры их безопасности;

д) порядок контроля за безопасностью и качеством выполняемой в аппарате работы;

е) порядок ввода аппарата в работу.

*Выводы:*

В работе рассмотрен краткий анализ вредных и опасных факторов в лабораторных условиях и меры предосторожности.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Способ Байера в настоящее время – основной способ производства глинозема во всем мире. Этот способ основан на процессах химического вскрытия содержащегося в боксите гидроксида алюминия при нагревании в щелочном растворе и гидролиза полученного алюминатного раствора при его охлаждении с выделением в осадок гидроксида алюминия. Первый процесс называется выщелачиванием и является ключевым пределом способа Байера.

Скандий присутствует во всех видах алюминиевого сырья, используемого в мировой практике, но в нефелинах содержание его на порядок ниже, чем в бокситах и алунитах. В настоящее время более 90 % глинозема в мире извлекается из основного алюминиевого сырья – бокситов.

При переработке бокситов способами Байера основная масса скандия остается в твердой фазе и концентрация его в шламах возрастает обратно пропорционально выходу шлама, и рассматривает байеровские красные шламы как сырье для дальнейшей переработки на его соединения и другие ценные продукты.

Скандий в процессе переработки боксита практически полностью концентрируется в твердой фазе отвального шлама. Содержание скандия в байеровском красном шламе почти в 2 раза выше, чем в исходном боксите.

Таким образом, скандий присутствует, практически во всех видах алюминиевого сырья. Однако наибольшей величины его содержание достигает в бокситах, масштабы переработки которых огромны. Важным сырьевым источником для производства скандия служат красные шламы – продукты, полученные при производстве глинозема из бокситов по способу Байера.

В работе предлагается технология концентрирования оксида скандия путем переработки красного шлама в автоклавных условиях при повышенной температуре и высокой концентрации щелочного раствора.

Выделенный концентрат может быть переработан на соединения скандия по схемам, принятым по технологии его получения.

Преимущества: предлагаемая технология переработки красного шлама позволяет получить автоклавный шлам, обогащенный железом, титаном и скандием, которые будут являться ценным сырьем для дальнейшей комплексной переработки. Это позволит расширить ассортимент использования красных шламов, пригодных для получения скандиевых концентратов с использованием высокотемпературного гидротермального выщелачивания и полигидратной мокрой магнитной сепарации.

Для проведения эксперимента был взят красный шлам, полученный в процессе переработки Айетских бокситов на АО «Алюминий Казахстана». Проведены химический, спектральный и рентгено-фазовый анализы. Разработана и построена математическая модель автоклавного выщелачивания красного шлама.



## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1 Deelwal K. Evaluation of characteristic properties of red mud for possible use as a geotechnical material in civil construction // International Journal of Advances in Engineering & Technology. 2014. V. 7. № 3. P. 1053-1059.

2 Raghavan P.K.N. Recovery of metal values from red mud // Light metals. 2011. С. 23-26.

3 Комиссарова Л.Н. Неорганическая и аналитическая химия скандия. М.: Эдиториал, 2001. 512 с.

4 Сабирзянов Н.А., Яценко С.П. Гидрохимические способы комплексной переработки бокситов. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 386 с.

5 Илларионов Э.И. Колобнев Н.И., Горбунов П.З. Алюминиевые сплавы в авиакосмической технике. М.: Наука, 2001. 192 с.

6 Полмеар Я. Мир материалов и технологии. Легкие сплавы: от традиционных до нанокристаллов. М.: Техносфера, 2008. 464 с.

7 Костиков А.С. Сырьевые источники и области применения скандия. Редкие элементы. Сырьё и экономика // В сб. научных трудов ИМГРЭ. 1986.

№ 19. С. 66-104.

8 Яценко С.П., Пасечник Л.А., Скачков В.М. Скандий: получение и применение // Новости материаловедения. Наука и техника. 2015. № 3(15). С. 32-37.

9 Патент RU 61288 РФ, МПК С22В34/12, С22В59/00, С22В60/00.

Технологический участок для переработки и дезактивации отходов производства и избирательным извлечением скандия / Кудрявский Ю.П., Погудин О.В. Заявитель и патентообладатель ООО Научно- Производственная экологическая фирма "ЭКО-технология". Заявка № 2006137591/22; заявл. 24.10.2006; опубл. 27.02.2007.

10 Пягай И.Н., Кожевников В.Л., Пасечник Л.А., Скачков В.М. Переработка отвального шлама глиноземного производства с извлечением скандиевого концентрата // Записки горного института. 2016. Т. 218. С. 225-

11 Утков В.А., Сизяков В.М. Современные вопросы металлургической переработки красных шламов // Записки Горного института. 2013. Т. 202. С. 39-43.

## Приложение А

### Квантили распределения Стьюдента

Число степеней свободы $f$	Уровни значимости $p$						
	0,20	0,10	0,05	0,02	0,01	0,005	0,001
1	3,08	6,31	12,71	31,82	63,66	127,32	636,62
2	1,89	2,92	4,30	6,97	9,93	14,09	31,60
3	1,64	2,35	3,18	4,54	5,84	7,45	12,94
4	1,53	2,13	2,78	3,75	4,60	5,60	8,61
5	1,48	2,02	2,57	3,37	4,03	4,77	6,86
6	1,44	1,94	2,45	3,14	3,71	4,32	5,96
7	1,42	1,90	2,37	3,00	3,50	4,03	5,41
8	1,40	1,86	2,31	2,90	3,36	3,83	5,04
9	1,38	1,83	2,26	2,82	3,25	3,69	4,78
10	1,37	1,81	2,23	2,76	3,17	3,58	4,59
11	1,36	1,80	2,20	2,72	3,11	3,50	4,44
12	1,36	1,78	2,18	2,68	3,06	3,43	4,32
13	1,35	1,77	2,16	2,65	3,01	3,37	4,22
14	1,34	1,76	2,15	2,62	2,98	3,33	4,14
15	1,34	1,75	2,13	2,60	2,95	3,29	4,07
16	1,34	1,75	2,12	2,58	2,92	3,25	4,02
17	1,33	1,74	2,11	2,57	2,90	3,22	3,97
18	1,33	1,73	2,10	2,55	2,88	3,20	3,92
19	1,33	1,73	2,09	2,54	2,86	3,17	3,88
20	1,33	1,73	2,09	2,53	2,85	3,15	3,85

Число степеней свободы $f$	Уровни значимости $p$						
	0,20	0,10	0,05	0,02	0,01	0,005	0,001
21	1,32	1,72	2,08	2,52	2,83	3,14	3,82
22	1,32	1,72	2,07	2,51	2,82	3,12	3,79
23	1,32	1,71	2,07	2,50	2,81	3,10	3,77
24	1,32	1,71	2,06	2,49	2,80	3,09	3,75
25	1,32	1,71	2,06	2,48	2,79	3,08	3,73
26	1,32	1,71	2,06	2,48	2,78	3,07	3,71
27	1,31	1,70	2,05	2,47	2,77	3,06	3,69
28	1,31	1,70	2,05	2,47	2,76	3,05	3,67
29	1,31	1,70	2,04	2,46	2,76	3,04	3,66
30	1,31	1,70	2,04	2,46	2,75	3,03	3,65
40	1,30	1,68	2,02	2,42	2,70	2,97	3,55
60	1,30	1,67	2,00	2,39	2,66	2,91	3,46
120	1,29	1,66	1,98	2,36	2,62	2,86	3,37
$\infty$	1,28	1,64	1,96	2,33	2,58	2,81	3,29

**Приложение Б**  
Квантили распределения Фишера

$f_2$	$f_1$								
	1	2	3	4	5	6	12	24	$\infty$
1	164,4	199,5	215,7	224,6	230,2	234,0	244,9	249,0	254,3
2	18,5	19,2	19,2	19,3	19,3	19,3	19,4	19,5	19,5
3	10,1	9,6	9,3	9,1	9,0	8,9	8,7	8,6	8,5
4	7,7	6,9	6,6	6,4	6,3	6,2	5,9	5,8	5,6
5	6,6	5,8	5,4	5,2	5,1	5,0	4,7	4,5	4,4
6	6,0	5,1	4,8	4,5	4,4	4,3	4,0	3,8	3,7
7	5,6	4,7	4,4	4,1	4,0	3,9	3,6	3,4	3,2
8	5,3	4,5	4,1	3,8	3,7	3,6	3,3	3,1	2,9
9	5,1	4,3	3,9	3,6	3,5	3,4	3,1	2,9	2,7
10	5,0	4,1	3,7	3,5	3,3	3,2	2,9	2,7	2,5
11	4,8	4,0	3,6	3,4	3,2	3,1	2,8	2,6	2,4
12	4,8	3,9	3,5	3,3	3,1	3,0	2,7	2,5	2,3
13	4,7	3,8	3,4	3,2	3,0	2,9	2,6	2,4	2,2
14	4,6	3,7	3,3	3,1	3,0	2,9	2,5	2,3	2,1
15	4,5	3,7	3,3	3,1	2,9	2,8	2,5	2,3	2,1

$f_2$	$f_1$								
	1	2	3	4	5	6	12	24	$\infty$
16	4,5	3,6	3,2	3,0	2,9	2,7	2,4	2,2	2,0
17	4,5	3,6	3,2	3,0	2,8	2,7	2,4	2,2	2,0
18	4,4	3,6	3,2	2,9	2,8	2,7	2,3	2,1	1,9
19	4,4	3,5	3,1	2,9	2,7	2,6	2,3	2,1	1,8
20	4,4	3,5	3,1	2,9	2,7	2,6	2,3	2,1	1,8
22	4,3	3,4	3,1	2,8	2,7	2,6	2,2	2,0	1,8
24	4,3	3,4	3,0	2,8	2,6	2,5	2,2	2,0	1,7
26	4,2	3,4	3,0	2,7	2,6	2,4	2,1	1,9	1,7
28	4,2	3,3	2,9	2,7	2,6	2,4	2,1	1,9	1,6
30	4,2	3,3	2,9	2,7	2,5	2,4	2,1	1,9	1,6
40	4,1	3,2	2,9	2,6	2,5	2,3	2,0	1,8	1,5
60	4,0	3,2	2,8	2,5	2,4	2,3	1,9	1,7	1,4
120	3,9	3,1	2,7	2,5	2,3	2,2	1,8	1,6	1,3
$\infty$	3,8	3,0	2,6	2,4	2,2	2,1	1,8	1,5	1,0