

مطالعه تجربی روش‌های شیمیایی حذف آلاینده‌ها در فرآیند بایر*

مصطفی محمودیان^(۱) احد قائمی^(۲) شاهرخ شاه حسینی^(۳)

چکیده

در این تحقیق عوامل موثر در ایجاد آلاینده‌های کربنات و اگزالات در فرآیند بایر مجتمع آلومینای جاجرم تعیین شده است. در حذف شیمیایی کربنات و اگزالات سدیم محلول در لیکور آلومینات سدیم به طور جداگانه از آلومینات باریم با ساختارهای $Ba_2Al_2O_5$ ، $Ba_2Al_4(OH)_{16}$ و $BaAl_2O_4$ ، آلومینات کلسیم $(Ca_3Al_2(OH)_{12})$ و فسفات سدیم (Na_3PO_4) و آهک استفاده گردید. بررسی اثر دما، غلظت سود کاستیک، آلومینا و کربنات سدیم نشان داد، استفاده از آلومینات باریم با ساختار $Ba_2Al_4(OH)_{16}$ با راندمان ۸۰/۲٪ حذف کربنات و استفاده از فسفات سدیم و آهک با راندمان ۵۶/۱٪ در حذف اگزالات بیشترین راندمان را دارا می‌باشند. نتایج همچنین نشان دادند ۶۶/۹٪ کربنات ورودی از آهک بوده و بوکسیت نیز عامل ۹۹/۹٪ از اگزالات سیکل بایر می‌باشد.

واژه‌های کلیدی فرآیند بایر، کربنات، اگزالات، آلاینده، روش شیمیایی.

Experimental Study of Pollutant Removal Chemical Techniques in the Bayer Process

M. Mahmoodian

A. Ghaemi

S. Shahhosseini

Abstract

In this work, carbonate and oxalate creating factors were determined in the Bayer process. In the chemical removal of carbonate and sodium oxalate soluble in sodium aluminate liquor, barium aluminate with structures of $Ba_2Al_2O_5$ ، $Ba_2Al_4(OH)_{16}$ and $BaAl_2O_4$ ، calcium aluminate $(Ca_3Al_2(OH)_{12})$ ، sodium phosphate (Na_3PO_4) and lime were separately used. Investigation of temperature, concentration of caustic soda, Al_2O_3 and sodium carbonate revealed that using barium aluminate with the structure of $Ba_2Al_4(OH)_{16}$ with the removal efficiency of carbonate equal to 80.2% and sodium phosphate (Na_3PO_4) and lime with the removal efficiency equal to 66.9% in oxalate removal, have maximum efficiency. The results also showed that lime and bauxite lead to 66.9 and 99.9% of carbonate and oxalate pollutions in Bayer process liquor, respectively.

Key words Bayer Process, Carbonate, Oxalate, Pollutant, Chemical Technique.

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۳/۵/۲۶ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۴/۲/۲۹ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانش آموخته کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شاهرود.

(۲) نویسنده مسئول: استادیار، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران

(۳) استاد، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران.

مقدمه

منابع شناخته شده بوکسیت در ایران بیشتر از نوع دیاسپوری بوده و کانسار بوکسیت جاجرم شناخته شده ترین ذخایر از لحاظ بالا بودن مقدار بوکسیت در ایران می‌باشد. بوکسیت جاجرم در حقیقت یک بوکسیت رسی غنی از آهن بوده و ترکیب شیمیایی آن نشان می‌دهد، در مقایسه با دیگر ذخایر جهان دارای مقدار SiO_2 ، Fe_2O_3 و TiO_2 بیشتری می‌باشد [۱]. این بوکسیت علاوه بر وجود رطوبت مولکولی، دارای مواد آلی و دیگر مواد فرار است ($\text{L}, \text{O}, \text{I}$). در فرآیند تولید آلومینا، علاوه بر بوکسیت، آهک و محلول هیدروکسید سدیم نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این فرآیند بوکسیت با سود غلیظ و آهک و تحت دما و فشار بالا مخلوط می‌شود. این عمل باعث انحلال آلومینای موجود در بوکسیت می‌گردد. در مرحله بعد مواد نامحلول که گل قرمز نام دارد از محلول آلومینات سدیم جدا شده و در حوضچه‌های مخصوص دفع می‌گردد. فاز مایع نیز که محلول آلومینات سدیم بوده به مرحله ترسیب فرستاده می‌شود. در مرحله ترسیب بعد از افزودن جوانه و سرد کردن، هیدروکسید آلومینیوم که پودری سفید رنگ بوده ترسیب و جدا می‌گردد [۱]. بوکسیت و آهک مورد استفاده در این فرآیند علاوه بر آلومینا، حاوی نمک‌های کربنات و ترکیبات آلی می‌باشد. این ترکیبات وارد محلول آلومینات سدیم شده و تولید آلودگی‌های کربناتی و اگزالاتی نموده و با گذشت زمان غلظت این مواد در محلول افزایش می‌یابد. [۲،۳].

آلانده‌های کربنات و اگزالات که از طریق بوکسیت [۴-۶] آهک، محلول هیدروکسید سدیم و عوامل دیگر وارد فرآیند بایر شده، باعث ایجاد بسیاری از مشکلات در سیکل تولید آلومینا می‌شوند [۴،۷]. اگزالات باعث کاهش تولید آلومینا [۸-۱۰]، افزایش دانسیته، ویسکوزیته، گرمای ویژه و نقطه جوش محلول آلومینات سدیم [۱۰]، افزایش ناخالصی در آلومینا [۶]،

افزایش بیش از حد تولید آلومینای ریزدانه [۱۱]، هدر رفت سود کاستیک [۱۲]، هم‌رسوبی سدیم اگزالات به همراه هیدروکسید آلومینیوم [۶]، تولید کف در محلول بایر [۱۰]، افزایش تولید رسوب در تجهیزات [۱۰]، کاهش سرعت ته‌نشینی گل قرمز [۱۰]، رنگ دار کردن محلول آلومینات سدیم و هیدروکسید آلومینیوم [۶،۱۱] و کاهش راندمان ترسیب هیدرات آلومینا [۱۱] در فرآیند بایر می‌شود. کربنات سدیم نیز باعث افزایش دانسیته، ویسکوزیته، دمای جوش محلول آلومینات سدیم [۱۱]، افزایش تولید رسوب [۱۱]، هدر رفت سود کاستیک [۱۲،۱۳] و افزایش کلر در محلول آلومینات سدیم [۶] در فرآیند تولید آلومینا می‌شود. روش‌های مختلفی برای حذف آلودگی‌های کربنات و اگزالات ارائه شده است. انتخاب روش مناسب به پارامترهای مختلف شامل شرایط عملیاتی و اقتصادی بستگی دارد. تحقیقات زیادی در زمینه روش‌های اکسیداسیون مرطوب (توسط ترکیبات اکسیژن‌دار، اکسیژن هوا و ازن) [۱۴-۱۶]، فیلتراسیون، اولترافیلتراسیون، اسمز معکوس [۱۷]، جذب با رزین، کربن فعال، آلومینا و ESP [۱۸]، شستشوی هیدرات [۱۹]، تبخیر، تغلیظ و ترسیب [۳]، تبخیر به وسیله اسپری [۷]، کلسیناسیون محلول [۵]، استفاده از آهک [۲۰]، فلوکولاسیون به وسیله افزودنی‌هایی همچون آکرلیک و پلی‌دامک (poly dadmac) [۲۱] ترسیب به وسیله جوانه-زنی (اگزالات سدیم، سدیم آلومینات، آهک و ...) [۲۲]، استخراج مایع-مایع [۲۳]، بازیابی سود با نور [۲۴]، افزایش غلظت سود [۲۵،۲۶] و استفاده از ترکیبات فسفاتی [۲۷] ارائه شده است. بررسی تحقیقات انجام گرفته نشان می‌دهد که بعضی از روش‌های ارائه شده دارای راندمان پایینی بوده و همچنین به خاطر شرایط عملیاتی شامل دما، فشار و غلظت ترکیبات آلانده در محلول باعث می‌شود که نتوان از این روش‌ها استفاده کرد. در این تحقیق عوامل ایجاد کننده آلودگی‌های کربنات و اگزالات سدیم در محلول فرایند مجتمع تولید

باریم، کربنات باریم و اکسید باریم به ترتیب با درجه خلوص ۹۹/۵٪، ۹۹٪ و ۹۳٪ از محصول شرکت مرک آلمان و آلومینا و محلول آلومینات سدیم محصول شرکت آلومینای جاجرم تهیه و تولید گردید. آلومینات کلسیم بکار رفته با استفاده از شیر آهک و محلول آلومینات سدیم مجتمع تهیه و مورد استفاده قرار گرفت. فسفات و کربنات سدیم به کار رفته از شرکت مرک آلمان می‌باشد.

شرح و نحوه انجام آزمایشات

آزمایش‌ها در فشار اتمسفری و در یک بشر یا مخزن اختلاط ۱۰ لیتری که مجهز به هیتر، دماسنج، زمان‌سنج بوده انجام شد. آزمایش‌های مربوط به شرایط عملیاتی دما و فشار بالا نیز در دستگاه اتوکلاو انجام گرفت.

جهت بررسی اثر بوکسیت بر آلایندگی کربنات و اگزالات در محلول آلومینات سدیم، آزمایشی با شبیه‌سازی فرآیند تولید آلومینای جاجرم از لحاظ نسبت بوکسیت به محلول هیدروکسید سدیم مرحله اختلاط، انجام گرفت که در آن ۷۳۶ میلی‌لیتر محلول هیدروکسید سدیم با دو نمونه بوکسیت به وزن ۲۷۱/۸ گرم که هر یک معرف ۶ ماهه خوراک ورودی به مجتمع جاجرم است، مخلوط و در دمای ۷۰ درجه سلسیوس به مدت ۱ ساعت جهت اختلاط در دستگاه همزن قرار گرفت.

آهک ورودی به فرآیند بایر بسته به شرایط پخت، نوع و اندازه ذرات سنگ آهک، می‌تواند دارای مقادیر متفاوتی سنگ آهک پخت نشده باشد. این ترکیب می‌تواند با هیدروکسید سدیم واکنش داده و متناسب با آن مقادیر متفاوتی از کربنات نیز وارد محلول آلومینات سدیم فرآیند بایر می‌شود. در این آزمایش بر اساس شرایط موجود در فرآیند اختلاط اولیه مجتمع آلومینای جاجرم ۳۲/۲ گرم آهک با درصد‌های اکتیویته مختلف با ۷۴۰ میلی‌لیتر محلول هیدروکسید سدیم مخلوط و در دمای ۷۰ درجه سلسیوس به مدت ۱ ساعت هم زده شد.

هدر رفت سود به صورت $\text{Na}_2\text{O}_{\text{sol}}$ در رطوبت همراه گل قرمز ارسالی به سد باطله و نیز واکنش با

آلومینای جاجرم و نقش و تأثیر هر کدام مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین تأثیر روش‌های شیمیایی و ترکیبات فسفات و آهک، آلومینات کلسیم با ساختار $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ و آلومینات باریم با ساختارهای BaAl_2O_4 ، $\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ و $\text{Ba}_2\text{Al}_4(\text{OH})_{16}$ در حذف این مواد مورد ارزیابی قرار گرفته است. در ادامه کارایی این روش‌ها در حذف آلودگی از محلول بایر مجتمع جاجرم جهت حصول بهترین روش حذف مورد ارزیابی قرار گرفت.

مواد و آنالیز

برای انجام تحقیق حاضر تجهیزات مختلف به همراه مواد با خلوص بالا استفاده شده است. برای انجام آزمایشات از تجهیزات جانبی کوره الکتریکی (ecocell, carbolite-RW1400, England)، خشک کن (England) و هیترهای مجهز به کنترل دما و همزن مغناطیسی استفاده شده است. آنالیز کمی ترکیبات موجود در بوکسیت و گل قرمز با استفاده از دستگاه‌های XRF (Siemens-SRS3000, German) و A.A.S (unicam, England) انجام گرفته است. جهت آنالیز کیفی بوکسیت، گل، رسوبات نهایی آزمایش‌ها و همچنین مواد مورد نیاز تهیه شده (مانند آلومینات کلسیم و باریم) و با هدف شناسایی ماهیت و نوع این ترکیبات از دستگاه XRD (siemens-D5000, German) استفاده گردید. آنالیز شیمیایی فاز محلول قبل و بعد از آزمایشات به روش شیمی تر و با استفاده از روش تیتراسیون انجام گردید و در آن مقادیر Na_2O_t ، Na_2O_c ، Al_2O_3 ، Na_2O_{11} و اگزالات مورد اندازه‌گیری قرار گرفت [۲۸]. اندازه‌گیری مقادیر فسفات و SiO_2 محلول آلومینات سدیم نیز با استفاده از دستگاه (UV-visible spectrometer, Unicam, England) انجام گرفته است. آهک مورد استفاده نیز آنالیز و مورد استفاده قرار گرفت [۲۹].

بوکسیت و آهک مورد نیاز به ترتیب از معدن و کوره‌های پخت آهک مستقر در مجتمع جاجرم استفاده شده است. آلومینات باریم مورد نیاز با استفاده از کلرید

آلومینات سدیم با شرایط فیزیکی و شیمیایی مختلف، محلول مورد نظر از واحدهای مختلف تهیه و در شرایط همان واحد با ۱۴/۵۵ گرم فسفات سدیم و ۱۱/۶ گرم آهک و همچنین ۱۱/۲ گرم آلومینات کلسیم به صورت جداگانه مخلوط و پس از انجام آزمایش فیلتر و آنالیز گردید.

برای بررسی تأثیر ترکیبات مختلف در حذف کربنات و اگزالات، از ترکیبات فسفات سدیم و آهک، آلومینات کلسیم با ساختار $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ و آلومینات باریم با ساختارهای $\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ ، $\text{Ba}_2\text{Al}_4(\text{OH})_{16}$ و BaAl_2O_4 استفاده شده است. این مواد به صورت جداگانه به محلول آلومینات سدیم خروجی واحد ترسیب و فیلتراسیون هیدرات آلومینا اضافه گردید و در دمای ۷۵ درجه سلسیوس به مدت یک ساعت همزده و در نهایت فیلتر و آنالیز گردید.

بحث و نتایج

در آزمایش‌های بررسی اثر بوکسیت جهت تعیین نقش بوکسیت در ایجاد آلودگی کربنات و اگزالات در محلول آلومینات سدیم فرآیند بایر انجام گرفت. آنالیز شیمیایی، پراش اشعه ایکس و عکس‌های میکروسکوپی بوکسیت جاجرم به ترتیب در جدول (۱) و شکل‌های (۱) و (۲) ارائه شده است.

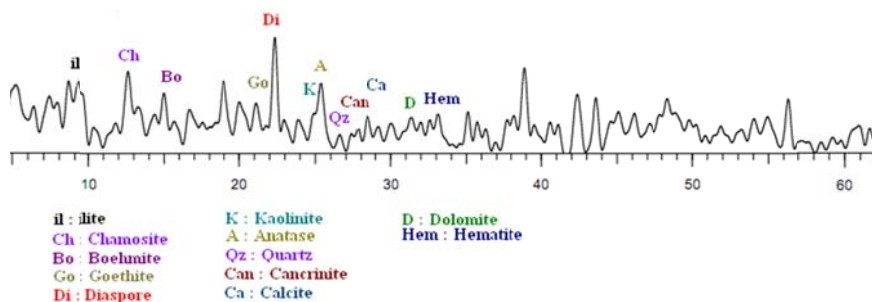
آلوموسیلیکات‌های بوکسیت در فرآیند سیلیس زدایی و خروج آن از فرآیند با گل قرمز و همچنین تولید کربنات و اگزالات، موجب می‌گردد به طور میانگین ۲/۷ مترمکعب بر ساعت محلول هیدروکسید سدیم ۵۰٪ جرمی جهت جبران این مقادیر مورد استفاده قرار گیرد. آنالیز شیمیایی تعدادی از این محلول‌ها جهت بررسی میزان ورود کربنات و اگزالات از این طریق مورد بررسی قرار گرفت.

دما یکی دیگر از پارامترهای مهم عملیاتی بوده که اثر آن بر واکنش حذف کربنات از فاز محلول مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور ۵۱ گرم آلومینات کلسیم را با محلول تهیه شده از کربنات سدیم خالص مخلوط و در دماهای مختلف جهت اختلاط به مدت یک ساعت در دستگاه همزن قرار گرفت.

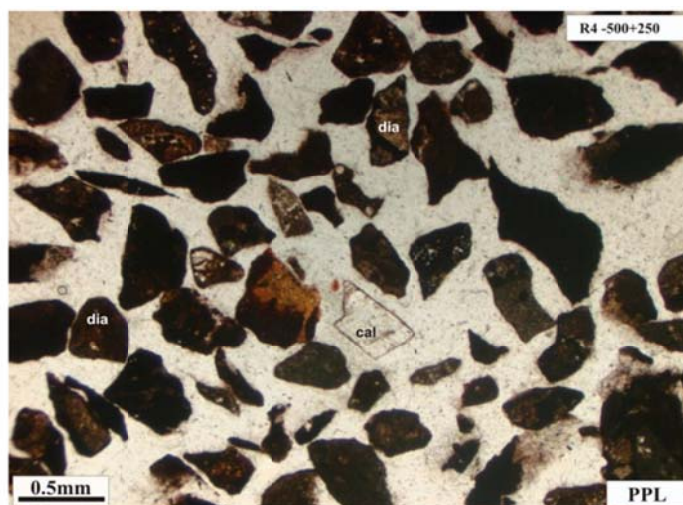
هر واحد صنعتی بسته به شرایط فرآیندی و عملیاتی، محدودیت‌هایی را در برابر انجام تغییرات جدید اعمال می‌کند. برای مثال در مجتمع تولید آلومینای جاجرم هر واحد عملیاتی دارای شرایط خاص خود از لحاظ دما، غلظت ترکیبات در محلول آلومینات سدیم است. بنابراین به دلیل ایجاد اختلال در فرآیند، کاهش تولید و همچنین هزینه‌های مربوط به صرف انرژی نمی‌توان تغییر زیادی در آن به وجود آورد. از این رو جهت بررسی راندمان این عملیات در محلول

جدول ۱ آنالیز XRF بوکسیت‌های مورد استفاده

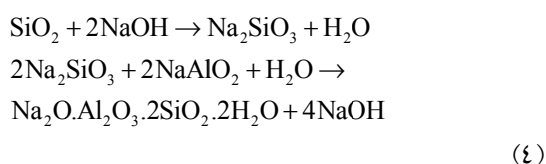
نمونه‌ها	Al ₂ O ₃ %	SiO ₂ %	Fe ₂ O ₃ %	TiO ₂ %	CaO%	MgO%	L _{۰,۱} %
۱	۴۸/۳۵	۱۰/۹۲	۱۹/۹۳	۵/۶۳	۰/۸۱	۰/۴۳	۱۱/۵۷
۲	۴۸/۴۴	۱۰/۹۰	۱۹/۷۰	۵/۷۲	۰/۹۱	۰/۴۲	۱۱/۶۱



شکل ۱ آنالیز پراش اشعه ایکس آلومینوم جاجرم



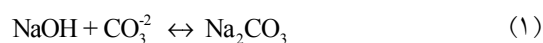
شکل ۲ کانی‌های بوکسیت به صورت آزاد و درگیر



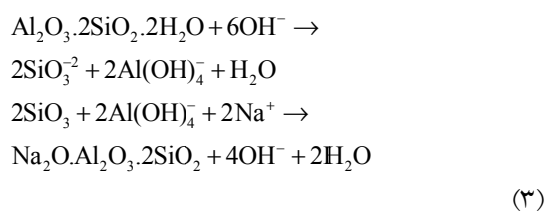
آزمایش تأثیر بوکسیت بر ورود آلودگی کربنات و اگزالات انجام گرفت. جدول (۲) نشان دهنده تأثیر بوکسیت بر غلظت ترکیبات مختلف در محلول هیدروکسید سدیم می باشد نتایج نشان‌دهنده افزایش میزان SiO_2 ، Na_2O_{II} ، Al_2O_3 و اگزالات و نیز کاهش در Na_2O_I و Na_2O_e است. افزایش غلظت Al_2O_3 در محلول، از انحلال آلومینای بوکسیت و افزایش Na_2O_{II} از واکنش کربنات موجود در بوکسیت با هیدروکسید سدیم حاصل شده است. واکنش سیلیس غیرفعال با محلول سود کاستیک باعث انتقال سیلیس به فاز محلول و خارج شدن هیدروکسید سدیم به فاز جامد می‌شود [۳۱] که این باعث افزایش غلظت SiO_2 و کاهش Na_2O_I و Na_2O_e در فاز محلول می‌گردد. واکنش مواد آلی موجود در بوکسیت با هیدروکسید سدیم نیز موجب تشکیل اگزالات و افزایش غلظت آن در فاز محلول شده است. با توجه به ورود ۱۰۰ تن در ساعت بوکسیت به مجتمع آلومینای جاجرم و استفاده از نتایج آزمایشات بالا؛ تغییرات مقادیر کربنات سدیم،

آنالیز پراش اشعه ایکس بوکسیت نشان می‌دهد دیاسپور کانی اصلی و هماتیت، کوارتز، آناتاز، کائولینیت و کلسیت نیز کانی فرعی آن می‌باشد. تصاویر میکروسکوپی از مقاطع نازک، قرارگیری کانی دیاسپور در مجاورت دیگر کانی‌ها را در بوکسیت جاجرم نشان می‌دهد.

در طی فرآیند انحلال آلومینا، سود کاستیک در ترکیب با بعضی از این مواد به صورت ناخالصی کربنات و اگزالات و یا ترکیبات آلوموسیلیکات سدیم از محلول خارج می‌شود (واکنش‌های ۱ تا ۴):
واکنش سود با کربنات و مواد آلی بوکسیت [۳۰]:



واکنش سود با سیلیس فعال [۳۱]:



واکنش سود با سیلیس غیرفعال [۳۱]:

از CaOact با محلول هیدروکسید سدیم واکنش داده شد. محلول هیدروکسید سدیم قبل و بعد از واکنش آنالیز شده و نتایج در جدول (۴) آمده است. نتایج نشان می‌دهد هر چه مقدار اکتیویته آهک کاهش یابد میزان کربنات وارد شده به فاز محلول نیز افزایش می‌یابد. از آنجا که آهک مصرفی در کارخانه آلومینای جاجرم دارای اکتیویته میانگین در حدود ۸۶٪ است [۲۹]، ۷۱۳ کیلوگرم در ساعت کربنات سدیم (بر حسب Na_2O_u) به محلول آلومینات سدیم این مجتمع وارد می‌شود. محلول هیدروکسید سدیم یکی از مواد ورودی به فرآیند بایر که برای بررسی میزان آلوده‌کنندگی آن چند نمونه از محلول ورودی به مجتمع جاجرم آنالیز گردیده و نتایج در جدول (۵) آمده است.

اگزالات، SiO_2 ، سود کاستیک و Al_2O_3 در محلول آلومینات سدیم این کارخانه محاسبه و در جدول (۳) آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد که بوکسیت باعث ورود کربنات و اگزالات سدیم به فرآیند بایر کارخانه تولید آلومینای جاجرم به ترتیب به میزان ۳۳۴ و ۳۲۱ و هدر رفت سود کاستیک برابر ۱۴۴۶ کیلوگرم در ساعت می‌شود.

حضور کربنات کلسیم در آهک باعث تشکیل کربنات سدیم در محلول فرآیند بایر می‌شود. در این آزمایش تأثیر اکتیویته آهک بر میزان آلودگی ورودی به محلول آلومینات سدیم فرآیند تولید آلومینای جاجرم بررسی شده است. جهت مطالعه میزان آلوده‌کنندگی آهک، مقدار مشخصی از این ماده با درصدهای متفاوتی

جدول ۲ آنالیز شیمیایی محلول قبل و بعد از ورود بوکسیت به محلول هیدروکسید سدیم

	Na_2O_c	Al_2O_3	Na_2O_t	Na_2O_u	SiO_2	اگزالات
	g					%
محلول اولیه	۷۲/۱۲	۰/۰	۷۳/۵	۱/۵۵	۰	۰
نمونه ۱	۶۳/۹	۳/۱۹	۶۷/۰۳	۳/۱۳	۲/۳۲	۰/۲۱
نمونه ۲	۶۲/۹۵	۳/۷۵	۶۶/۹۵	۴/۰	۲/۱۹	۰/۲۶

جدول ۳ تأثیر بوکسیت بر مقادیر ترکیبات محلول در لیکور آلومینات سدیم مجتمع آلومینای جاجرم

	Na_2O_c	Na_2O_u	اگزالات	SiO_2	Al_2O_3
	kg/hr				
نمونه ۱	-۱۳۶۵	۲۶۲	۲۹۰	۳۸۲	۵۳۰
نمونه ۲	-۱۵۲۸	۴۰۶	۳۵۲	۳۶۵	۶۲۲
میانگین	-۱۴۴۶	۳	۳۲۱	۳۷۳	۵۷۶

جدول ۴ آنالیز شیمیایی محلول قبل و بعد از تأثیر آهک با اکتیویته مختلف بر ورود آلودگی کربنات

CaOact%	Na_2O_c	Na_2O_t	Na_2O_u
	گرم		
قبل آزمایش	72.12	۷۳/۵	۱/۳۸
۸۶	۶۹/۵۷	۷۳/۵	۳/۹۳
۷۵/۹	۶۷/۸	۷۳/۵	۵/۷
۶۳/۴	۶۶/۵۵	۷۳/۵	۶/۹۵
خالص $CaCO_3$	۶۶/۰۶	۷۳/۵	۷/۴۴

جدول ۵ آنالیز شیمیایی چند نمونه محلول هیدروکسید سدیم ۰.۵٪

نمونه	Na ₂ O _c	Na ₂ O _t	Na ₂ O _{ii}	اگرالات
	(g/L)			(%)
۱	۵۵۰/۱	۵۵۷/۸	۷/۷	۰/۰۰۹
۲	۵۳۷/۷	۵۴۶/۶	۸/۹	۰/۰۰
۳	۵۷۰/۴	۵۷۹/۷	۹/۳	۰/۰۱
۴	۵۸۱/۶	۵۸۵/۹	۴/۳	۰/۰۰۹
۵	۵۵۱/۸	۵۵۶/۳	۴/۵	۰/۰۰۸
۶	۵۴۴/۱	۵۵۱/۹	۷/۸	۰/۰۰
میانگین	۵۵۵/۹	۵۶۳/۰	۷/۱	۰/۰۰۶

جدول ۶ میزان کربنات و اگرالات ورودی در ساعت

	Na ₂ O _{ii}	اگرالات		(%)
	تن	%	تن	
بوکسیت	۳۳۴	۳۱/۳	۳۲۱	۹۹/۹
آهک	۷۱۳	۶۶/۹	*	*
سود	۱۹/۴	۱/۸	۰/۲۴۳	۰/۱

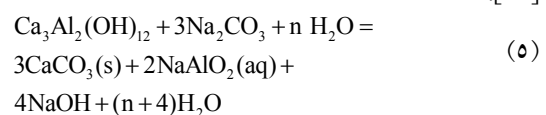
$$\eta = \frac{(Na_2O_{ub} - Na_2O_{ua})}{Na_2O_{ub}} \times 100 \quad (6)$$

در این آزمایش کربنات سدیم با آلومینات کلسیم واکنش داده و در آن سود کربناته (Na₂O_{ii}) به کربنات کلسیم و سود کاستیک (Na₂O_c) تبدیل شده و همزمان با آن، آلومینای موجود در آلومینات کلسیم نیز به فاز مایع انتقال می‌یابد. جدول (۷) آنالیز شیمیایی محلول بعد آزمایش، راندمان حذف کربنات و آلومینای منتقل شده به فاز مایع را نشان می‌دهند. نتایج نشان می‌دهند با افزایش دما راندمان عملیات حذف کربنات افزایش یافته و همزمان با آن Al₂O₃ آزاد شده در فاز مایع نیز افزایش می‌یابد. شکل (۳) آنالیز پراش اشعه ایکس رسوب نهایی بوده که بیانگر انجام واکنش و تولید کربنات کلسیم می‌باشد.

برای محاسبه راندمان حذف کربنات و هدر رفت آلومینا، برای حذف ۵/۵ گرم کربنات سدیم، فسفات سدیم و آهک و آلومینات کلسیم به صورت مجزا به محلول آلومینات سدیم واحدهای مختلف و در شرایط فیزیکی و شیمیایی خاص همان واحد اضافه گردید. زمان انجام آزمایش‌ها ۱ ساعت در نظر گرفته شد و تنها

با توجه به دبی ۲/۷ مترمکعب بر ساعت محلول سود کاستیک ورودی به مجتمع آلومینای جاجرم و آنالیز شیمیایی انجام شده، میزان کربنات و اگرالات وارد شده از این طریق به ترتیب ۱۹/۴ و ۰/۲۴۳ کیلوگرم در ساعت می‌باشد. میزان کربنات و اگرالات ورودی به فرآیند بایر از طریق بوکسیت، آهک و سود در جدول (۶) آورده شده است.

آزمایش اثر دما بر راندمان حذف کربنات سدیم بر روی محلول کربنات سدیم خالص انجام گرفت و در آن آلومینات کلسیم جهت حذف ۲۵ گرم کربنات سدیم (بر حسب Na₂O_{ii}) در دماهای ۲۰، ۷۰ و ۹۰ درجه سانتی‌گراد به آن اضافه شد. واکنش حذف کربنات و بازیافت سود از آن بر طبق رابطه (۵) انجام می‌شود [۳۲].



محاسبات مربوط به راندمان حذف کربنات نیز بر اساس رابطه (۶) صورت گرفت.

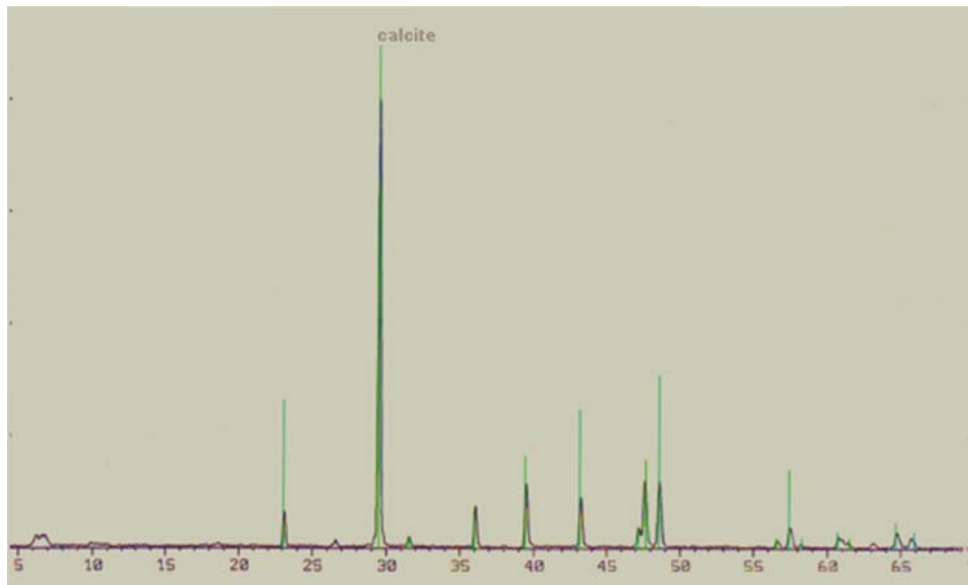
در مورد عملیات با محلول واحد انحلال بوکسیت که در دما و فشار بالا انجام می‌گیرد، همانند شرایط عملیاتی در ۴۵ دقیقه صورت گرفت. شرایط هر واحد به همراه راندمان حذف کربنات و تغییر غلظت آلومینا در استفاده از فسفات سدیم و آهک و آلومینات کلسیم به ترتیب در جداول (۸) و (۹) آورده شده است.

جدول ۷ راندمان حذف کربنات و آنالیز شیمیایی محلول قبل و بعد آزمایش تأثیر دما بر حذف آلودگی کربنات با استفاده از آلومینات کلسیم

دما	Na ₂ O _C	Al ₂ O ₃	Na ₂ O _t	Na ₂ O _u	η
oC			گرم		%
قبل آزمایش	۰	۰	۲۵	۲۵	-
۲۰	۱۱/۰۲	۶	۲۵	۱۳/۹۸	۴۴/۱
۷۰	۱۹/۸۹	۱۱/۹۵	۲۵	۵/۱۱	۷۹/۶
۹۰	۲۵	۱۳/۷	۲۵	۰	۱۰۰

جدول ۸ شرایط محلول آلومینات سدیم واحدهای مختلف در حضور فسفات سدیم و آهک

قبل از آزمایش								
واحد عملیاتی	کد واحد	T °C	time min	Na ₂ O _c g	Al ₂ O ₃ g	Na ₂ O _t g	Na ₂ O _u g	
آسیاب مرطوب	۱	۷۰	۶۰	۱۲۸/۶۳	۶۶/۶۳	۱۵۷/۸۸	۲۹/۲۵	
هزم آلومینیوم	۲	۲۷۰	۴۵	۲۰۴/۴۹	۲۳۱/۰۵	۲۴۳/۴۱	۳۸/۹۲	
ته نشینی گل در تیکتر	۳	۱۰۰	۶۰	۱۳۰/۰۵	۱۳۴/۹۵	۱۵۳/۹۰	۲۴/۲۰	
فیلتر و ته نشینی هیدرات آلومینیوم	۴	۷۵	۶۰	۱۴۲/۲۰	۷۸/۱۵	۱۶۶/۵۶	۲۴/۳۶	
شستشوی اولیه گل	۵	۹۰	۶۰	۵۴/۶۷	۴۲/۲۶	۶۱/۶۰	۶/۹۳	
تغلیظ	۶	۱۰۵	۶۰	۲۴۸/۵۶	۱۳۵/۸۵	۲۸۹/۷۵	۴۱/۲۰	
بعد از آزمایش								
کد واحد	Na ₂ O _c	Al ₂ O ₃	Na ₂ O _t گرم	Na ₂ O _u	حذف کربنات سدیم		Δ Al ₂ O ₃	
					%	گرم	%	%
۱	۱۳۲/۸۰	۶۱/۵۲	۱۵۷/۹	۲۵/۰۸	۴/۱۷	۷۵/۸۰	-۲/۱۴	-۳/۴
۲	۲۰۶/۹۲	۲۲۶/۵۵	۲۴۳/۴	۳۶/۴۹	۲/۴۳	۴۴/۱۵	-۴/۵۰	-۱/۹
۳	۱۳۳/۰۲	۱۳۱/۴۴	۱۵۳/۹	۲۰/۸۸	۳/۳۲	۶۰/۳۲	-۳/۵۱	-۲/۶
۴	۱۴۶/۲۵	۷۵/۸۵	۱۶۶/۶	۲۰/۳۱	۴/۰۵	۷۳/۷۰	-۲/۳۰	-۲/۹
۵	۵۶/۴۸	۳۶/۱۶	۶۱/۶	۵/۱۲	۱/۸۱	۳۲/۹۰	-۶/۱۰	-۱۴/۴
۶	۲۵۰/۸۶	۱۳۱/۵۰	۲۸۹/۸	۳۸/۹۰	۲/۳۰	۴۱/۸۰	-۴/۳۵	-۳/۲

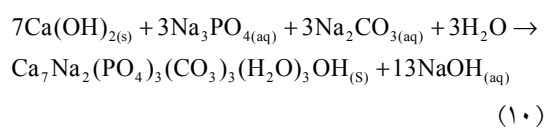
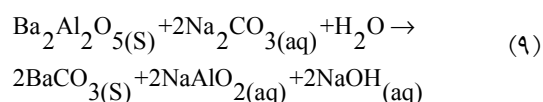
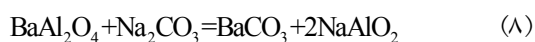
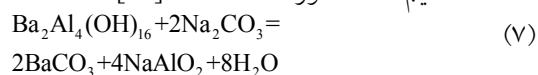


شکل ۳ آنالیز پراش اشعه ایکس رسوب نهایی واکنش کربنات سدیم و آلومینات کلسیم

جدول ۹ شرایط محلول آلومینات سدیم واحدهای مختلف عملیاتی در حضور آلومینات کلسیم

قبل از آزمایش								
واحد عملیاتی	کد واحد	T درجه سلسیوس	زمان دقیقه	Na ₂ O _c	Al ₂ O ₃ گرم	Na ₂ O _t	Na ₂ O _u	
آسیاب مرطوب	۱	۷۰	۶۰	۱۲۸/۸۳	۶۰/۵۶	۱۶۰/۳۲	۳۱/۴۸	
هزم آلومینیوم	۲	۲۷۰	۴۵	۲۰۸/۴۸	۲۳۴/۹۲	۲۴۹/۷۵	۴۱/۲۶	
ته نشینی گل در تیکنر	۳	۱۰۰	۶۰	۱۳۰/۵۵	۱۳۴/۵	۱۵۵/۸۶	۲۵/۳۱	
فیلتر و ته نشینی هیدرات آلومینیوم	۴	۷۵	۶۰	۱۴۲/۰۱	۸۰/۶۴	۱۶۹/۹۶	۲۷/۹۵	
شستشوی اولیه گل	۵	۹۰	۶۰	۵۵/۵	۴۵	۶۲/۱	۶/۶	
تغلیظ	۶	۱۰۵	۶۰	۲۵۳/۳۳	۱۳۷/۰۱	۲۹۶/۸۹	۴۳/۵۶	
بعد از آزمایش								
کد واحد	Na ₂ O _c	Al ₂ O ₃	Na ₂ O _t گرم	Na ₂ O _u	حذف کربنات سدیم		Δ Al ₂ O ₃	
						%	گرم	%
۱	۱۳۰/۵۹	۶۱/۵۸	۱۶۰/۳۲	۲۹/۷۳	۱/۷۶	۳۱/۹	۱/۰۲	۱/۶۸
۲	۲۰۹/۳۲	۳۳ ۲۳۵	۲۴۹/۷۵	۴۰/۴۲	۰/۸۴	۱۵/۳	۰/۴۱	۰/۱۷
۳	۱۳۱/۸۳	۱۴ ۱۳۵	۱۵۵/۸۶	۲۴/۰۲	۱/۲۸	۲۳/۳	۰/۶۴	۰/۴۸
۴	۱۴۲/۲۱	۷۶/۴۴	۱۶۶/۶۵	۲۴/۴۴	۱/۶۶	۳۰/۲	۰/۹۴	۱/۱۷
۵	۵۶/۸۲	۴۵/۶۲	۶۲/۱	۵/۲۸	۱/۳۲	۲۴	۰/۶۲	۱/۳۸
۶	۲۵۴/۳۵	۶۱	۲۹۶/۸۹	۴۲/۵۴	۱/۰۲	۱۸/۶	۰/۶	۰/۴۴

(۱۰) و (۱۱) داده شده است. روابط (۷) و (۸) روابط شیمیایی واکنش آلومینات باریم با ساختارهای $BaAl_2O_4$ ، $Ba_2Al_4(OH)_{16}$ و $Ba_2Al_2O_5$ و همچنین فسفات سدیم-آهک آورده شده است [۳۳].



همان‌گونه که معادله واکنش‌ها نشان می‌دهد عملیات حذف کربنات با بازیافت سود و نیز آزاد شدن آلومینا به فاز محلول همراه است. رابطه واکنش جهت حذف اگزالات نیز همانند واکنش کربنات بوده و به جای کربنات یون اگزالات ($C_2O_4^{2-}$) قرار دارد. نتایج نشان می‌دهند آلومینات باریم با ساختار $Ba_2Al_4(OH)_{16}$ بالاترین راندمان را در مقایسه با دیگر ترکیبات در حذف کربنات داشته است. استفاده از آلومینات باریم با ساختار $Ba_2Al_2O_5$ و فسفات سدیم و آهک دارای بازده خوبی در این عملیات می‌باشند. آلومینات باریم با ساختار $BaAl_2O_4$ و آلومینات کلسیم نیز دارای کمترین راندمان حذف کربنات می‌باشند. در حذف اگزالات بالاترین راندمان مربوط به فسفات و آهک و کمترین آن در استفاده از آلومینات کلسیم بوده است. نتایج همچنین نشان می‌دهند تنها در روش استفاده شده از فسفات سدیم و آهک، آلومینا در فاز مایع کاهش یافته و در دیگر روش‌ها مقدار آن افزایش پیدا کرده است.

نتایج نشان می‌دهد که روش استفاده شده از فسفات سدیم و آهک دارای راندمان بالاتری نسبت به روش استفاده شده از آلومینات کلسیم می‌باشد. همچنین بهترین راندمان حذف کربنات در آزمایش بر روی محلول خروجی واحدهای آسیاب تر و ترسیب و فیلتراسیون هیدرات آلومینا بوده است. بررسی تغییر غلظت آلومینا در هر دو روش نشان می‌دهد، فسفات سدیم و آهک علاوه بر حذف کربنات موجب حذف آلومینا نیز می‌گردد و مقدار آن متناسب با غلظت آلومینا در محلول اولیه افزایش می‌یابد. با این وجود استفاده از آلومینات کلسیم همراه با آزاد شدن آلومینا و افزایش غلظت آن در فاز محلول شده است. این نتایج همچنین نشان می‌دهند هر قدر واکنش تصفیه کربنات دارای راندمان بالاتری باشد، مقدار کمتری Al_2O_3 نیز از محلول آلومینات سدیم حذف خواهد شد. این نتایج همچنین بیان می‌دارد که علاوه بر β و γ که قبلاً تأثیر آن مورد بررسی قرار گرفت، غلظت Na_2O در محلول آزمایش نیز موثر بوده و با افزایش آن راندمان عمل کاهش می‌یابد. این به دلیل آن است که با توجه به فرمول واکنش که در آن حذف کربنات با تولید هیدروکسید سدیم همراه است، وجود عامل سود کاستیک در فاز محلول می‌تواند عامل مزاحم در انجام این عملیات باشد.

جهت بررسی تأثیر نوع ترکیب مورد استفاده بر راندمان حذف کربنات و اگزالات از فسفات سدیم و آهک، آلومینات کلسیم، و آلومینات باریم با ساختارهای مختلف استفاده گردید. این ترکیبات بر اساس استوکیومتری واکنش‌های ۵، ۷-۱۰ برای حذف ۵/۵ گرم کربنات سدیم (بر حسب Na_2O) به محلول خروجی واحد ترسیب و فیلتراسیون هیدرات آلومینا اضافه گردید. وزن هر ترکیب و راندمان حذف کربنات و اگزالات برای هر یک از آن‌ها به ترتیب در جدول

جدول ۱۰ ترکیبات مورد استفاده بر حذف کربنات و اگزالات

شماره آزمایش	۱		۲	۳	۴	۵
ماده	فسفات		$3CaO \cdot Al_2O_3$	$Ba_2Al_2O_5$	$Ba_2Al_4(OH)_{16}$	$BaAl_2O_4$
وزن (گرم)	۱۴/۵۵	۱۱/۶	۱۱/۲	۱۸	۲۹	۲۲/۵

جدول ۱۱ راندمان حذف اگزالات و کربنات و آنالیز شیمیایی محلول بعد آزمایش تأثیر ترکیبات افزودنی مختلف در

حذف کربنات و اگزالات

شماره آزمایش	Na ₂ O _C		Al ₂ O ₃	Na ₂ O _I	Na ₂ O _{II}	Oxalate	حذف اگزالات سدیم	حذف کربنات سدیم
			گرم			%	%	
آهک و فسفات سدیم								
۱	قبل	۱۴۲/۲	۷۸/۱۵	۱۶۶/۵۶	۲۴/۳۶	۰/۲۶		
	بعد	۱۴۶/۲	۷۶/۹۶	۱۶۶/۵۶	۲۰/۳۱	۰/۱۱	۵۶/۱	۷۳/۷
آلومینات کلسیم								
۲	قبل	۱۴۲/۰۱	۸۰/۶۴	۱۶۹/۹۶	۲۷/۹۵	۰/۲۸		
	بعد	۱۴۳/۶۶	۸۱/۵۰	۱۶۹/۹۵	۲۶/۲۹	۰/۲	۲۸/۶	۳۰/۲
آلومینات باریم								
	قبل	۱۳۷/۶۴	۷۷/۰۱	۱۶۵/۲۳	۲۷/۵۹	۰/۲۳		
۳	بعد	۱۴۱/۶۸	۸۰/۹۱	۱۶۵/۲	۲۳/۵۲	۰/۱۱۴	۵۰/۲۵	۷۴
۴		۱۴۲/۱۷	۸۳/۴۹	۱۶۵/۴	۲۳/۱۸	۰/۱۰۳	۵۵/۱۴	۸۰/۲
۵		۱۴۰/۲۰	۸۱/۳۳	۱۶۵/۴	۲۵/۲۲	۰/۱۵۰	۳۴/۹	۴۳/۰۲

نتیجه‌گیری

در فرآیند بایر علاوه بر واکنش سود کاستیک با سیلیس موجود در بوکسیت که موجب هدر رفت مقدار زیادی سود می‌شود ترکیباتی همچون کربنات و اگزالات نیز می‌توانند با واکنش با محلول هیدروکسید سدیم باعث تضعیف محلول مورد نیاز مرحله انحلال آلومینا و خروج آن از واکنش شوند. در این میان نقش کربنات به دلیل غلظت بالاتر آن در محلول آلومینات سدیم مجتمع آلومینای جاجرم از دیگر ترکیبات پر رنگ‌تر است. همچنین این ترکیبات علاوه بر هدر دادن سود فعال واکنش، موجب ایجاد ناخالصی در محلول آلومینات سدیم و آلومینای تولیدی شده و باعث ایجاد اختلال در فرآیند بایر می‌شوند. سالانه حجم زیادی از بوکسیت، آهک و محلول هیدروکسید سدیم به عنوان خوراک اولیه فرآیند مورد استفاده قرار می‌گیرد. نتایج آزمایشات نشان می‌دهند، ۶۶/۹٪ از آلودگی کربنات ورودی به فرآیند بایر از آهک بوده و ۹۹/۹٪ اگزالات نیز ناشی از بوکسیت می‌باشد.

در این تحقیق با استفاده از روش‌های شیمیایی با

قابلیت اجرایی بالا، راندمان زیاد و حداقل پیامدهای منفی کربنات و اگزالات از محلول جدا گردید و در آن از فسفات سدیم و آهک، آلومینات کلسیم و آلومینات باریم به کار گرفته شد. این روش‌ها علاوه بر حذف کربنات و اگزالات موجب بازیافت همزمان سود از آن‌ها نیز می‌شوند که این خود یک مزیت عمده این روش به حساب می‌آید؛ چرا که نیاز به مرحله اضافی جهت بازیابی سود از این ترکیبات را نخواهد داشت. در این روش‌ها با استفاده از استوکیومتری واکنش، ابتدا مقدار معادل کربنات سدیم (بر حسب Na₂O_{II}) برای مقادیر مختلف افزودنی محاسبه شد و راندمان حذف کربنات نیز از نسبت بین کربنات حذف شده به کربنات معادل با مقدار افزودنی به دست آمد. نتایج نشان دادند بیشترین راندمان حذف آلودگی در محلول خروجی واحد آسیاب تر و واحد ترسیب و فیلتراسیون هیدرات آلومینا بوده است. نتایج آزمایش‌ها همچنین نشان داد که استفاده از آلومینات باریم با ساختار Ba₂Al₄(OH)₁₆ با راندمان حذف کربنات برابر ۸۰/۲٪، بیشترین کارایی را در بین سایر روش‌ها داشته و حذف اگزالات با استفاده

CaO _{act}	آهک فعال (%)	از فسفات سدیم و آهک نیز با جداسازی ۰/۵۶۱٪،
Moist	رطوبت (%)	بالاترین راندمان را دارا می‌باشد. همچنین آزمایشات
Modulus	نسبت آلومینا به سیلیس در بوکسیت	نشان دادند که افزایش دما موجب افزایش راندمان
Na ₂ O _z	مقدار کربنات سدیم معادل با فسفات و آهک برحسب Na ₂ O (g)	حذف می‌گردد.
Na ₂ O _b	کربنات سدیم در محلول قبل آزمایش بر حسب Na ₂ O (g)	فهرست علائم
Na ₂ O _a	کربنات سدیم در محلول بعد آزمایش بر حسب Na ₂ O (g)	Na ₂ O _c & C غلظت سود کاستیک بر حسب Na ₂ O (g/L)
β	نسبت کربنات سدیم موجود در محلول به Na ₂ O _z	Na ₂ O _t & S مجموع سود کاستیک و سود کربناته بر حسب Na ₂ O (g/L)
Na ₂ O _y	مقدار کربنات سدیم معادل با آلومینات باریم بر حسب Na ₂ O (g)	Na ₂ O _u & S-C غلظت کربنات سدیم بر حسب Na ₂ O (g/L)
γ	نسبت کربنات سدیم موجود در محلول به Na ₂ O _y	Al ₂ O ₃ & A غلظت آلومینا (g/L)
		A/C نسبت آلومینا به سود کاستیک
		C/S نسبت سود کاستیک به سود کل
		TS مجموع نمک‌های سدیم

مراجع

1. Sonthalia R., Behara P., Kumaresan T., Thakre S., "Review on alumina trihydrate precipitation mechanisms and effect of Bayer impurities on hydrate particle growth rate", *Journal of Colloids and Surfaces*, Vol. 125, pp. 137–148, (2013).
2. Hind A.R., Bhargava S.K., Grocott S.C., "The surface chemistry of Bayer process solids", *Journal of Colloids and Surfaces*, Vol. 146, pp. 1-3, (1999).
3. Shin H.J., Lee S.O., Kim S.J., Tran T., Kim M.J., "Study on the effect of humate and its removal on the precipitation of aluminum trihydroxide from the Bayer process", *Journal of Minerals Engineering*, Vol. 13, pp. 387–391, (2004).
4. Xiao J.B., Jiang X.Y., Chen X.Q., "Identification of Organic Acids in Bayer Liquors By GC-MS: A Comparison Using Butylation and Methylation", *Journal of Chromatographic Science*, Vol. 183, pp. 183-188, (2007).
5. Armstrong L., Hunter J., McCormick K., Warren H., "Bound Soda Incorporation during Hydrate Precipitation", 14th International Symposium on Industrial Crystallization, pp. 283–292, (1993).
6. Technoexport P., "Alumina plant jajarm process and operating manual", (1997).
7. Zhang Y.F., Cao S.T., Zhang Y., Zheng S.L., "A method to produce alumina from Chinese diasporic bauxite", China patent, Appl. No. 200810227930.5, (2008).

8. Power G., Loh J., "Organic compounds in the processing of lateritic bauxites to alumina: Part 1: Origins and chemistry of organics in the Bayer", *Journal of Hydrometallurgy*, Vol. 105, pp. 1–29, (2010).
9. McSweeney N.J., Tilbury A.L., Nyeboer H.J., McKinnon A.J., Sutton D.C., Franzmann P.D., Kaksonen A.H., "Molecular characterization of the microbial community of a full-scale bioreactor treating Bayer liquor organic waste", *Minerals Engineering*, Vol. 24, pp. 1094–1099, (2011).
10. Machold T., Macedi E., Laird D.W., May P.M., Hefter G.T., "Decomposition of Bayer process organics: Low-molecular-weight carboxylates", *Journal of Hydrometallurgy*, Vol. 99, pp. 51-57, (2008).
11. Whelan T.J., Ellis A.V., Kannangara G.S.K., Marshall C.P., Smeulders D.E., Wilson M.A., "Macromolecules in the Bayer process", *Reviews in Chemical Engineering*, Vol. 19, pp. 431– 471, (2003a).
12. Ellis A.V., Wilson M.A., Kannangara K., "Bayer poisons: degradation of angiosperm and gymnosperm water-soluble extracts in sodium hydroxide at 145°C", *Industrial Engineering Chemistry Research*, Vol. 41, pp. 2842–2852, (2002b).
13. Power G., Loh J., "Organic compounds in the processing of lateritic bauxites to alumina. Part 1: Origins and chemistry of organics in the Bayer process", *Journal of Hydrometallurgy*, Vol. 105, pp. 1–29, (2010)
14. Machold T., Laird D.W., Rowen C.C., May P.M., Hefter G.T., "Decomposition of Bayer process organics: Phenolates, polyalcohols, and additional carboxylates", *Journal of Hydrometallurgy*, Vol. 107, pp. 68-73, (2011).
15. Power G., Loh J., "Organic compounds in the processing of lateritic bauxites to alumina", *Journal of Hydrometallurgy*, Vol. 127, pp. 125-149, (2012).
16. Cao S., Zhang Y., Zhang Y., "Preparation of sodium aluminate from the leach liquor of diasporic bauxite in concentrated NaOH solution", *Journal of Hydrometallurgy*, Vol. 98, pp 298-303, (2009).
17. The P.J., "The effect of glucoisosaccharinate on the Bayer process of alumina trihydrate", *Light Metals*, pp. 122–131, (1980).
18. Gerai S., "Organic control technologies in bayer process", Alcan Bayer company report, (2004).
19. Atkins P., Grocott S.C., "Impact of organic impurities on the product of refined alumina", Proceedings of Science, Technology and Utilisation of Humic Acids, CSIRO Division of Coal and Energy Technology, Sydney, Australia. pp. 85–94, (1988).
20. Power G., Loh J.S.C., Vernon C., "Organic compounds in the processing of lateritic bauxites to alumina Part 2: Effects of organics in the Bayer process", *Journal of Hydrometallurgy*, Vol. 127, pp. 125-149, (2012).

21. Jones F., Farrow J.B., Bronswijk W.V., "Effect of caustic and carbonate on the flocculation of hematite in synthetic Bayer liquors", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, Vol. , pp. 65-73, (1998).
22. Strominger M.G., Malito J.T., "Purification of Bayer process liquors using cationic polymeric quaternary ammonium salts", United States Patent, Patent No: US5284634 A, (1994).
23. Power G., Tichbon W., "Sodium Oxalate in the Bayer Process: Its Origin and Effects", 2nd International Alumina Quality Workshop. Perth. Australia, pp. 99–115, (1990).
24. Loh J., Brodie G., Power G., Vernon C., "Mechanisms of Degradation of Hydrate Yield Inhibitors by Wet Oxidation", Proceedings of the 8th International Alumina Quality Workshop, Darwin, Australia, pp. 199–205, (2008a).
25. Brady J.P., "An examination of the applicability of hydrotalcite for removing oxalates anions from Bayer process solutions", (2011).
26. Grocott S.C., Rosenberg S.P., "Possible mechanisms for soda incorporation in smelter grade alumina", 1st International Alumina Quality Workshop, pp. 271–287, (1988).
27. Dong J., Loh J.S.C., Tardio J., Vernon C., Bhargava S., "Fundamentals of wet oxidation of bayer liquor organics: Effect of oxygen on malonates", Engineering a Better World: Sydney Hilton Hotel, NSW, Australia, 18-21, (2011).
28. Smith T, "Practical thermometric titrimetry", Metrohm Ltd. CH-9101 Herisau/Switzerland, (2006).
29. Standard Test Methods for Chemical Analysis of Limestone, Quicklime, and Hydrated Lime, Active Standard ASTM C25 Developed by Subcommittee: C07.05, Book of Standards Volume: 04.01
30. Greg P., Joanne S.C, Lohb, Chris V., "Organic compounds in the processing of lateritic bauxites to alumina", *Journal of Hydrometallurgy*, Vol. , pp. , (2012).
31. Technoexport P., "Alumina plant jajarm process and operating manual", (1997).
32. Palmer S.J., Smith M., Frost R.L., "Implication of calcium hydroxide in the seawater neutralisation of bauxite refinery liquors", (2012).
33. Dunstan G., Charmaine R., Riley G.W., "Method for the causticization of bayer process solutions", PCT, International publication number: WO 2006/081626-A1, (2006).