

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого

Президента России Б.Н. Ельцина»

Институт новых материалов и технологий

Кафедра «Металлургия цветных металлов»

На правах рукописи

Кырчиков Алексей Владимирович

**Исследование твердофазных взаимодействий компонентов боксита  
со щелочью при получении глинозема  
по способу низкотемпературного спекания**

2.6.2. Metallurgiya chernykh, tsvetnykh i redkikh metallorv

Диссертация на соискание учёной степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

д-р техн. наук, профессор

Логинова Ирина Викторовна

Екатеринбург – 2022

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1 АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЙ ПЕРЕРАБОТКИ АЛЮМИНИЕВОГО СЫРЬЯ И НОВЫХ РАЗРАБОТОК, НАПРАВЛЕННЫХ НА СНИЖЕНИЕ УГЛЕРОДНОГО СЛЕДА В ГЛИНОЗЕМНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ .....	12
1.1 Сырьевая база производства глинозема России .....	12
1.2. Способ спекания.....	14
1.2.1 Химизм процесса спекания.....	15
1.2.3 Физико-химические характеристики алюминатных спеков.....	18
1.2.4 Поведение основных компонентов спека при выщелачивании.....	20
1.3 Комплексная переработка бокситового сырья.....	25
1.3.1 Комплексная переработка бокситов.....	25
1.3.2 Предлагаемая технологическая схема комплексной переработки бокситового сырья.....	28
1.4. Получение глинозема без углеродного следа .....	33
1.5 Выводы к первой главе.....	35
ГЛАВА 2 ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ И МЕХАНИЗМОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ БОКСИТА С КАУСТИЧЕСКОЙ ЩЕЛОЧЬЮ В ПРОЦЕССЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО СПЕКАНИЯ.....	36
2.1 Термодинамические особенности взаимодействия основных минералов бокситов с каустической щелочью при низкотемпературном спекании .....	36
2.1.1 Термодинамические особенности взаимодействия с каустической щелочью алюмосиликатов и кварца.....	37
2.1.2 Термодинамические особенности взаимодействия с каустической щелочью гематита .....	40
2.1.3 Термодинамические особенности взаимодействия с каустической щелочью гидроксидов алюминия.....	41
2.2 Изучение кинетики взаимодействия основных минералов бокситов с каустической щелочью при низкотемпературном спекании.....	42
2.2.1 Кинетика взаимодействия с каустической щелочью алюмосиликатов	42
2.2.1 Кинетика взаимодействия с каустической щелочью гидроксидов алюминия .....	50
2.3 Исследование свойств твердых остатков и фазовых превращений гематита при спекании с каустической щелочью .....	53
2.3.1 Получение образцов для исследования .....	53
2.3.2 Электронная микроскопия .....	54
2.3.3 Рентгенофазовый анализ .....	67
2.3.4 Термогравиметрия.....	69
2.3.5 Определение удельной площади поверхности .....	70
2.3.6 ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье .....	74
2.4 Выводы ко второй главе .....	76

ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО СПЕКАНИЯ С КАУСТИЧЕСКОЙ ЩЕЛОЧЬЮ БОКСИТОВ СРЕДНЕГО ТИМАНА.....	78
3.1 Методика проведения экспериментов .....	78
3.2 Влияние различных параметров процесса спекания на извлечение алюминия и кремния в раствор и на состав получаемого красного шлама ....	80
3.3 Исследование кинетики процесса спекания с каустической щелочью .....	86
3.4 Исследование минералогического и химического состава красного шлама, получаемого при спекании боксита со щелочью.....	91
3.5 Исследование возможности кондиционирования отвального красного шлама путем спекания с каустической щелочью .....	96
3.5.1. Исследование возможности кондиционирования отвального красного шлама путем его сплавления с каустической щелочью .....	96
3.5.2. Влияние добавки СаО на содержание щелочи в продуктах (красном шламе) спекания бокситов и отвального красного шлама с каустической щелочью .....	100
3.6 Выводы по третьей главе.....	107
ГЛАВА 4 НОВЫЙ СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ БОКСИТА С ПОЛУЧЕНИЕМ КОНДИЦИОННОГО КРАСНОГО ШЛАМА.....	109
4.1 Предлагаемая технология переработки бокситов.....	109
4.2 Получение железосодержащих продуктов и концентратов из красного шлама, полученного по новой технологии.....	111
4.3 Выводы по 4 главе.....	114
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	115
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	118
ПРИЛОЖЕНИЕ А Акт о внедрении научных исследований в учебный процесс .....	125

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы исследования

Современное состояние алюминиевой промышленности России характеризуется дефицитом (60 %) производимого глинозема ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и ограниченным запасом высококачественных бокситов – руд для получения  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В связи с этим возникает необходимость переработки все большего количества низкокачественных бокситов, которые характеризуются относительно большим содержанием кремнезема ( $\text{SiO}_2 = 5-8 \%$ ) и повышенным содержанием железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 25 \%$ ). При переработке бокситов по способу Байера, как и для способа спекания, использование низкокачественных бокситов приводит к увеличению количества получаемых техногенных отходов – красных шламов (КШ).

Оксиды железа в боксите (напр. гематит  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) рассматриваются в способе Байера как балластные соединения, таким образом, переработка высокожелезистых бокситов приводит к росту объемов технологических потоков, норм расхода боксита и увеличению отходов в виде красного шлама на получение 1 т глинозема. В способе спекания повышение содержание железа в боксите также приводит к росту получаемых отходов. В способе Байера, согласно технологии, получают до 1,2 т КШ. на 1 т  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , для спекания – до 1,5 т КШ/ 1 т  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Основой красного шлама являются соединения железа, также присутствуют соединения ценных металлов – титан, алюминий и редкоземельные металлы.

Для повышения рентабельности получения глинозема из низкокачественного сырья, необходимо минимизировать затраты уже на этапе переработки боксита на глинозем. Это может быть достигнуто: снижением потребления энергоресурсов, в том числе и топлива; модернизацией/рационализацией технологических переделов производства, уменьшением потерь полезных компонентов (глинозема и щелочи) с выбрасываемым красным шламом, комплексным использованием бокситов.

Из вышесказанного следует, что для алюминиевой промышленности, в частности для глиноземного производства, актуальной остается задача разработки альтернативных экономически эффективных способов переработки низкокачественных бокситовых руд, и решение проблемы утилизации красных шламов, производства из них железосодержащих концентратов и концентратов РЗМ.

Технология предполагает высокотемпературный обжиг сырья при температуре 1250-1300 °С в трубчатых вращающихся печах. Процесс характеризуется значительным расходом топлива на горение – 6000 кДж на 1 кг спека.

Далее по технологии получаемый спек выщелачивают водой, в процессе значительное количество кремния переходит в раствор и требуются последующие операции очистки, т. е. обескремнивание алюминатного раствора в две стадии.

Для снижения себестоимости и повышения конкурентоспособности предприятий производящих глинозем из низкокачественных Тиманских бокситов необходимо стремиться к минимизации издержек на этапе переработки боксита на глинозем, в частности, на переделе спекания и выщелачивания бокситового спека. Поставленные задачи могут быть достигнуты при реализации следующих мероприятий: снижение топливных и энергетических затрат на этапе спекания, применяя низкотемпературное спекание боксита при температуре 300-400 °С, снижением потерь дорогостоящих соединений (глинозема и щелочи) с удаляемым красным шламом при выщелачивания низкотемпературного бокситового спека, комплексной переработкой боксита и технологических растворов.

Таким образом, актуальность работы заключается в минимизации энергетических затрат на этапе спекания низкокачественных Тиманских бокситов, снижения потерь глинозема и щелочи в условиях выщелачивания спека и комплексном использовании продуктов глиноземного производства.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-38-90157.

## **Степень разработанности темы исследования**

Российскими и зарубежными учеными разработаны разнообразные способы и технологии переработки бокситов и использования красных шламов глиноземного производства. Внедрение разработок определяется экономическими показателями производства, и, как правило, в настоящее время, в связи с малой экономической эффективностью предлагаемых технологий, большая часть отходов глиноземного производства в виде красных шламов выбрасывается или складывается на специализированных площадках (шламовые поля, специальные пруды-хранилища, дамбы и т. д.).

В работе предлагается схема переработки низкокачественного бокситового сырья с получением красных шламов с физико-химическими характеристикам (состав, прочность, минералогия и т. д.), которые позволяют шламу без предварительной подготовки направлять на получение чугуна, решается проблема утилизации шлама, наряду с вовлечением в переработку низкокачественного сырья.

В работе подробно изучается химизм взаимодействия минералов боксита со щелочью в интервале температур 200-400 °С.

Приводятся расчеты термодинамической вероятности протекания взаимодействий минералов боксита в процессе спекания.

## **Цель и задачи работы**

Целью работы является изучение твердофазных взаимодействий, протекающих при низкотемпературном спекании глиноземсодержащего сырья, что необходимо для научного обоснования и разработки новых принципиальных технологических решений, позволяющих снизить углеродный след и решить проблему комплексной переработки бокситов и накопленных отходов глиноземной промышленности.

Для достижения поставленной цели необходимо решение следующих задач:

- исследовать поведение индивидуальных минералов боксита при низкотемпературном спекании, определить интервалы температур взаимодействия компонентов руды и щелочи с различными добавками;
- изучить термодинамические закономерности и механизмы протекающих процессов при низкотемпературном спекании бокситов с каустической щелочью;
- исследовать физико-химические свойства красного шлама, получаемого при различных параметрах спекания;
- разработать принципиально новую технологическую схему переработки бокситов.

### **Научная новизна работы**

1. определено влияние температуры и продолжительности на показатели низкотемпературного спекания с каустической щелочью индивидуальных компонентов бокситового сырья;
2. впервые показано влияние температуры спекания на образование при выщелачивании спека маггемита с высокой удельной площадью поверхности и магнитными свойствами;
3. изучены кинетические закономерности спекания основных компонентов боксита с каустической щелочью, в том числе с использованием уравнения Ерофеева-Колмогорова, которые показали, что данные реакции являются топахимическими, а лимитирующей стадией при температурах ниже 350 °С является диффузия;
4. экспериментально выявлены условия спекания красного шлама в присутствии извести с каустической щелочью, позволяющие снизить содержание оксида натрия в красном шламе до 0,15 %.

## **Теоретическая и практическая значимость работы**

1. Определены оптимальные условия процесса, позволяющие максимизировать извлечение глинозема в раствор с получением бесщелочного высокожелезистого красного шлама;
2. На основании экспериментальных данных, теоретических исследований разработана технология комплексной переработки бокситов с применением низкотемпературного спекания. Технология позволяет перерабатывать глиноземсодержащее сырье при пониженных температурах (200-400 °С) с высокой интенсивностью протекания процесса, что позволяет снизить расход природного топлива.
3. Получаемый по предлагаемой технологии красный шлам рассматривается как железосодержащий продукт ( $>70\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ ), который может быть использован для получения сорбентов, пигментов и концентрата для извлечения редкоземельных элементов и железа.
4. Показана принципиальная возможность снижения углеродного следа в технологии спекания боксита с каустической щелочью.
5. Полученные закономерности могут быть спроецированы на переработку отвальных красных шламов процесса Байер-спекание.

## **Методология и методы диссертационного исследования**

Решение поставленных задач достигается путем:

- анализа литературных источников, научных и технических данных по перспективным способам и технологиям отечественной и зарубежной промышленности в области переработки глиноземсодержащего сырья и направлений утилизации красных шламов;

- выполнение опытов на действующих лабораторных установках по низкотемпературному спеканию бокситов на синтетических и заводских



щелочно-алюминатных растворах; экспериментов по выщелачиванию двухкомпонентных и трехкомпонентных глиноземсодержащих спеков;

- изучения минералогического (в том числе и фазового), химического и гранулометрического составов кеков и красных шламов после выщелачивания.

В исследованиях использованы различные физико-химические методы анализ: метод объемного титрования, рентгенодифракционный анализ (XRD), термический, ИК-спектроскопический, рентген-флуоресцентный (XRF), энергодисперсионная рентгенофлуоресцентная спектрометрия.

Обработка результатов экспериментов проводилась с применением компьютерной техники с использованием методов математического моделирования и статистики. Математический анализ результатов и обработка данных, а также построение графиков осуществлялась в программе MS Excel. Для термодинамических расчетов использовался пакет программного обеспечения HSC 6.1.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Спекание глиноземсодержащих минералов боксита с каустической щелочью позволяет интенсифицировать твердофазные реакции с одновременным снижением температуры по сравнению с традиционным способом спекания.
2. Применение низкотемпературного спекания бокситов с каустической щелочью позволяет перевести железо в маггемит с высокой удельной площадью поверхности и магнитными свойствами и получить красный шлам с минимальным содержанием оксида натрия в виде ГАСН.

## **Степень достоверности и апробация результатов**

В работе применялось современное научно-исследовательское оборудование с обработкой результатов на соответствующем программном обеспечении фирм изготовителей аналитических приборов. Одновременное применение разных методик определения характеристик продуктов позволяет увеличить достоверность результатов исследований. Выявленные в работе закономерности химических взаимодействий не находят противоречий в рамках современных представлений о законах термодинамики и физической химии.

## **Апробация работы**

Материал диссертации положительно принят научным сообществом при демонстрации результатов на международных конференциях. Материалы исследований прошли редакцию в международных изданиях и приняты к публикации.

Основные положения работы представлялись на конференциях:

1. Международная научно-техническая конференция Уральской школы-семинара металловедов – молодых ученых. (Екатеринбург, УрФУ 2018).
2. IV международная научно-техническая конференция, посвященная 100-летию со дня рождения С. И. Кузнецова. (Екатеринбург, УрФУ, 2018).
3. VI Всероссийская научно-техническая конференция “Пром-Инжиниринг” 2020. (Челябинск, 2020);
4. Международная научно-техническая конференция «Пром-Инжиниринг». (Сочи, 2020);
5. Международная научная конференция, посвященная 80-летию С. С. Набойченко. Современные технологии производства цветных металлов. (Екатеринбург, УрФУ, ИНМТ, 2022).

**Личный вклад автора** состоит в постановке цели и задач исследования, анализе существующих методов переработки бокситов и утилизации красного шлама, разработки методики проведения экспериментов, расчете термодинамики изучаемых взаимодействий, обобщении результатов экспериментальных исследований, подготовке статей и материалов для участия в конференциях.

### **Публикации**

Результаты диссертации в достаточной степени освещены в 10 научных работах, в том числе в 5 статьях – в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ и входящих в международные базы данных и системы цитирования Scopus и Web of Science (WoS); получен патент РФ на изобретение.

### **Структура работы**

Диссертация состоит из оглавления, введения, 4 глав с выводами по каждой из них, заключения, списка литературы, включающего 80 наименований. Диссертация изложена на 126 страницах машинописного текста, содержит 63 рисунка, 31 таблицу и одно приложение.

### **Благодарности**

Автор выражает благодарность научному руководителю, д.т.н., профессору кафедры металлургии цветных металлов УрФУ Логиновой Ирине Викторовне, к.т.н. Шопперту Андрею Андреевичу и коллективу кафедры металлургии цветных металлов за помощь в работе над диссертацией.

# ГЛАВА 1 АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЙ ПЕРЕРАБОТКИ АЛЮМИНИЕВОГО СЫРЬЯ И НОВЫХ РАЗРАБОТОК, НАПРАВЛЕННЫХ НА СНИЖЕНИЕ УГЛЕРОДНОГО СЛЕДА В ГЛИНОЗЕМНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

## 1.1 Сырьевая база производства глинозема России

Важнейшей алюминиевой рудой в глиноземном производстве в России и мировой практике являются бокситы. Боксит – это сложная горная порода, состоящая из оксидов гидроксидов алюминия, железа, кремния и титана. В качестве примесей в них присутствуют карбонаты кальция, гидросиликаты, сульфиды и органические соединения. Основными глиноземсодержащими минералами бокситов являются гиббсит (гидраргиллит), бемит и диаспор. Однако мономинеральные бокситовые руды в природе встречаются редко, гораздо чаще встречаются руды смешанного типа – гиббсит-бемитовые или диаспор-бемитовые. По внешнему виду бокситы напоминают глину, хотя от нее отличаются существенно, т.к. в их основе находятся гидроксиды алюминия. В пересчете на  $Al_2O_3$  в боксите содержится  $Al_2O_3$  от 30 до 80 %,  $Fe_2O_3$  до 50 %,  $SiO_2$  до 20%,  $TiO_2$  до 10 % [1, 15].

Производство глинозема во всем мире осуществляется преимущественно из высококачественных бокситов гиббситового или гиббсит-бемитового типа, которые перерабатываются по способу Байера.

Качество боксита и способ его дальнейшей переработки можно определить по следующей характеристике – *кремневый модуль боксита*:

$$\mu_{Si} = \frac{Al_2O_3(\%)}{SiO_2(\%)}$$

Если  $\mu_{Si} \geq 6-8$ , то данный боксит перерабатывается по способу Байера. Если  $\mu_{Si} < 6-8$ , то по способу спекания.

Кроме ограничений по кремнию, существует по ГОСТам ограничение содержания в боксите серы и  $CO_2$ . Для производства глинозема по способу Байера

и спекания содержание серы не должно превышать 1%. Содержание  $\text{CO}_2$  в бокситах, переработанных по способу Байера, не должно превышать 1,5%. В спекательных бокситах ограничения по  $\text{CO}_2$  нет, так как одним из компонентов шихты является известняк.

В нашей стране запасы высококачественных бокситов ограничены, они находятся на Урале и относятся к наиболее трудно вскрываемым бокситам диаспор и диаспор-бемитового типа. Эти бокситы добываются на Североуральском бокситовом руднике (СУБР) с глубины около 1000 метров. Бокситы представлены следующими минералами: диаспор, бемит, каолинит, шамозит, гематит, кальцит, сидерит, пирит, мельниковит, рутил, анатаз, хлориты [1, 15].

Бокситы будущих перспективных месторождений по своему качеству уступают бокситам СУБРа. К ним относятся Горностайско-Краснооктябрьская группа месторождений, Соколовское, Колчаданское месторождения.

Они характеризуются содержанием глинозема 45-57 %, соединением  $\text{SiO}_2$  – 5-20 %. Данные бокситы пригодны для переработки только по способу спекания. Сравнительная характеристика бокситов отдельных месторождений представлена в таблице 1.1.

Таблица 1. 1 – Основные месторождения бокситового сырья России и Казахстана

Месторождения	Химический состав боксита, %			
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\mu_{\text{Si}}$
СУБР	48-54	21-23	2-8	6-22
Краснооктябрьское	40-55	4-24	5-16	2,7-8
Белинское	40-47	13-25	5-10	4-8
Аятское	42-49	7-21	8-12	3-6
Североонежское	51-54	6-9	17-19	3-7
Среднетиманское	45-50	до 25	5-12	3-7

Висловское	48-52	–	7-9	5-8
------------	-------	---	-----	-----

**Бокситы Северного Урала (СУБР):** открыты геологом Н.А. Каржавиным в 1931 г. Бокситы Североуральского бокситового рудника по минералогическому составу относятся к диаспор-бемитовому типу с малым содержанием кремнезема. Основными примесями в них является пирит, кальцит и органика. Боксит добывают шахтным способом с глубины 700-1000м на месторождении «Красная шапочка», Черемуховское, Ивдельское, Кальинское и др. Данное сырье является основной рудной базой для Богословского и Уральского алюминиевых заводов.

**Тиманские бокситы (СТБР)** (Республика Коми) характеризуются низким кремневым модулем и повышенным содержанием оксида железа и оксида титана. По минералогическому составу это бокситы гематит-бемитовые и гематит-шамозит-бемитовые. Достоверные запасы бокситов Среднего Тимана оцениваются в 280 млн. т. По качеству данные месторождения превосходят бокситы Тихвинских и Северо-Онежских месторождений, но уступают бокситам СУБРа. Кремневый модуль бокситов в среднем 5-6 ед. В белых разновидностях бокситов нередко повышается до 10 и более единиц. Руды содержат значительные концентрации ценных редких элементов: скандия, галлия, ванадия, ниобия, редкоземельных элементов. Месторождения расположены в болотистой местности и разрабатываются открытым способом. Рудной базой является Средне-Тиманский бокситовый рудник (СТБР) [1,15].

## 1.2. Способ спекания

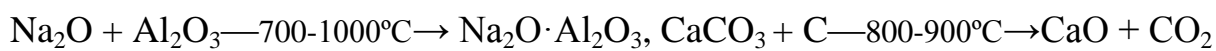
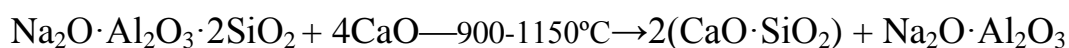
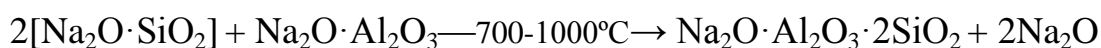
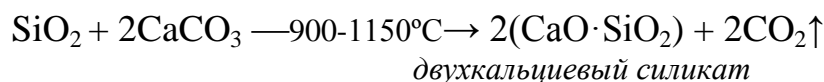
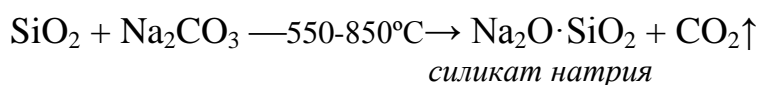
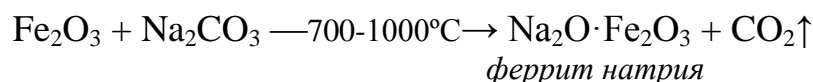
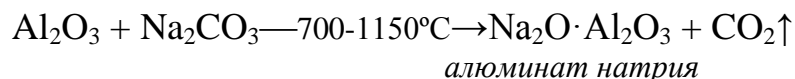
С увеличением содержания  $\text{SiO}_2$  в боксите увеличиваются потери щелочи с красным шламом в ветви Байера. Бокситы с кремневым модулем меньше 7 единиц целесообразнее перерабатывать по способу спекания.

При спекании получают алюминат натрия, спек выщелачивают водой, но при этом наблюдаются большие потери  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и каустической щелочи с красным шламом в виде ГАСНа.

При спекании нужно дозировать известняк на получение двухкальциевого силиката  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , выдерживая «известковый модуль шихты» – молярное

отношение:  $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} = 2$ . Щелочной модуль шихты:  $\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3} = 1$ .

Основные химические реакции, протекающие при спекании шихты [15]:



### 1.2.1 Химизм процесса спекания

При спекании происходит взаимодействие между твердыми веществами (твердофазные превращения). Температура плавления каждого из продуктов реакции очень высокая, а реакции спекания идут при более низких температурах и соответствуют правилу Таммана:

*«Обмен катионов в твердом теле происходит с измеряемой скоростью только после достижения температуры, соответствующей 2/3 температуры плавления вещества».*

Схематично процесс спекания показан на рис. 1. 1.

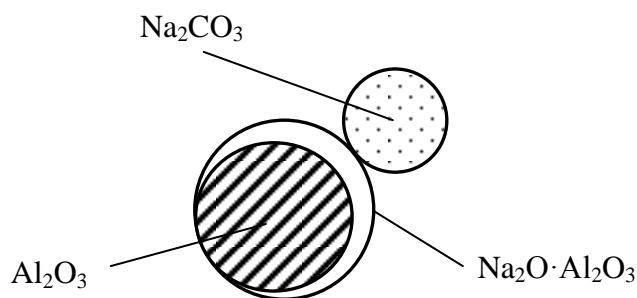


Рисунок 1.1 – Механизм процесса спекания

Через три контакта двух кусочков должно пройти химическое взаимодействие и химическая реакция. При плохом измельчении частицы соприкасаются малой поверхностью (уголками и обломками), поэтому первая задача в спекании – обеспечить тонкий помол, т.е. получить большую удельную поверхность измельченных веществ.

$$\text{Уравнение скорости реакции: } \frac{dm}{d\tau} = \frac{D}{\delta} \cdot C,$$

где  $m$  – количество продуктов реакции;  $D$  – коэффициент диффузии;  $\delta$  – слой алюмината натрия;  $C$  – концентрация  $\text{Na}_2\text{O}$  вокруг кусочка  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

$D = f(T)$  – данная зависимость справедлива для реакции в жидком виде, т.е. чем выше температура  $T$ , тем больше коэффициент диффузии  $D$  и тем больше скорость процесса.

Процессы спекания интенсифицируются при  $t > 1000^\circ\text{C}$  (спекание бокситовой шихты осуществляется при  $t = 1150\text{-}1250^\circ\text{C}$ ; спекание нефелиновой шихты при  $t = 1250\text{-}1350^\circ\text{C}$ ).

Изучение физико-химических превращений при спекании различных шихт затруднено наличием большого количества реагирующих оксидов, свободных или уже связанных, и их бывает не менее 5; обычно с учетом малых примесей в боксите еще больше, поэтому нам желательно иметь четкое представление о взаимодействии в системе пяти оксидов  $\text{Na}_2\text{O}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$  [15].



### 1.2.2 Система $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-2CaO}\cdot\text{SiO}_2$

Данную систему относят к трехкомпонентной и представляют в виде равностороннего треугольника (рис.1. 2). Основными фазами в данной системе являются:  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{NaAlO}_2$ ) NA –алюминат натрия;

$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{NaFeO}_2$ ) NF –феррит натрия;

$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ )  $\text{C}_2\text{S}$  –двухкальциевый силикат.

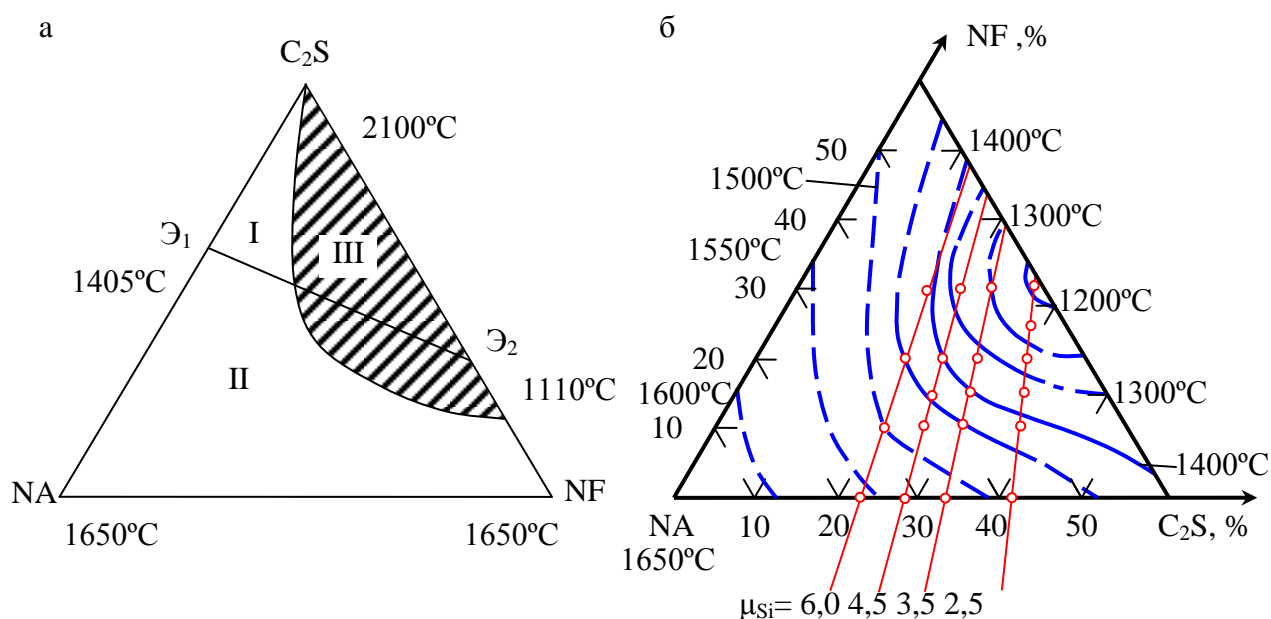


Рисунок 1.2 – Диаграмма состояния системы

$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{NA})\text{-Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{NF})\text{-2CaO}\cdot\text{SiO}_2(\text{C}_2\text{S})$  [7]:

а – схема фазовых полей; I – поле первичной кристаллизации  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ;

II – поле первичной кристаллизации  $\text{Na}_2\text{O}\cdot(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ ; III – поле первичной кристаллизации

$2\text{Na}_2\text{O}\cdot 8\text{CaO}\cdot 5\text{SiO}_2$  и  $5\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; б – температура плавления спеков

I – область первичной кристаллизации двухкальциевого силиката (нефелиновые спекы);

II – область первичной кристаллизации феррита и алюмината натрия (бокситовые спекы);

III – область кристаллизации соединений типа  $\text{N}_2\cdot\text{C}_8\cdot\text{S}_5$ ,  $\text{C}_4\cdot\text{A}\cdot\text{F}$  ( $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) – это область кальциевых спеков.

### 1.2.3 Физико-химические характеристики алюминатных спеков

В зависимости от качества исходного сырья, при производстве глинозема, получают спекы: бокситовые, нефелиновые, шламовые, алюмокальциевые (саморассыпающиеся). Они различаются составом и соотношением основных фаз.

Для характеристики фазного состава, обычно используют молекулярное отношение основных компонентов.

$$\text{Щелочной модуль: } M_{\text{Щ}} = \frac{R_2O(Na_2O, K_2O)}{Al_2O_3 + Fe_2O_3 + SO_3 + SiO_2} = 1.$$

$$\text{Известковый модуль: } M_{\text{изв}} = \frac{CaO}{SiO_2} = 2.$$

$$\text{Кремневый модуль: } M_{\text{кр}} = \mu_{\text{Si}} = \frac{Al_2O_3}{SiO_2}.$$

$$\text{Модуль ферритного отношения: } M_{\text{фо}} = \frac{Fe_2O_3}{Al_2O_3}.$$

А также абсолютное содержание основных компонентов  $Al_2O_3$  и  $Fe_2O_3$ . Рассмотрим особенности фазового состава получения указанных видов спека.

Существуют пределы изменения химического состава бокситового спека, %:  $Al_2O_3 = 30-32,7$ ;  $Na_2O = 22,8-25$ ;  $CaO = 17,5-21,3$ ;  $Fe_2O_3 = 9,6-12,2$ ;  $SiO_2 = 9,6-11,3$ ;  $M_{\text{Щ}} = 1$ ,  $M_{\text{изв}} = 2$ .

Фазовый состав такого спека отвечает полю 1 диаграммы состояния NF–NA– $C_2S$  (рис. 1.2). Следовательно, бокситовый спек можно рассматривать как продукт бинарной системы: алюмоферрит натрия – двухкальциевый силикат с первичной кристаллизацией алюмоферритной фазы.

В производственных условиях фазовый состав спека оценивается по извлечению  $Al_2O_3$  и  $Na_2O$  в раствор при стандартном выщелачивании. И чем выше извлечение данных полезных компонентов, тем ближе фазовый состав спека к равновесному [15]. Отличительной особенностью промышленного процесса спекания является влияние на него различных факторов. Например, примесей серы, поступающей с топливом и исходным сырьем, расшихтовкой

бокситовой шихты, связанной с возвратом пыли в коррекционные бассейны и нестационарностью процесса, обусловленной особенностями теплообмена и кинетикой спекания во вращающихся печах.

С целью уточнения оптимального состава спека В.Я. Абрамовым и Н.Г. Линдтропом был применен регрессионный анализ к обработке среднесуточных статистических данных, собранных за четыре года. В результате были получены регрессионные уравнения, отражающие влияние состава спека на технологическое извлечение из него  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Na}_2\text{O}$  (см. рис. 1.3-1.4.)

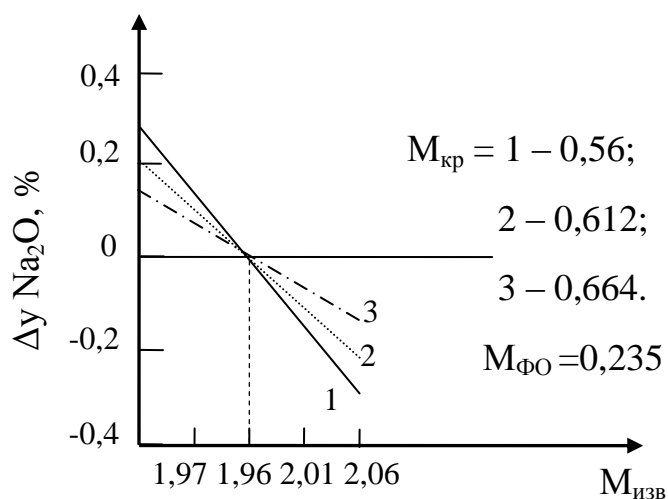


Рисунок 1.3 – Зависимость изменения извлечения щелочи от известкового модуля в бокситовом спеке [7]

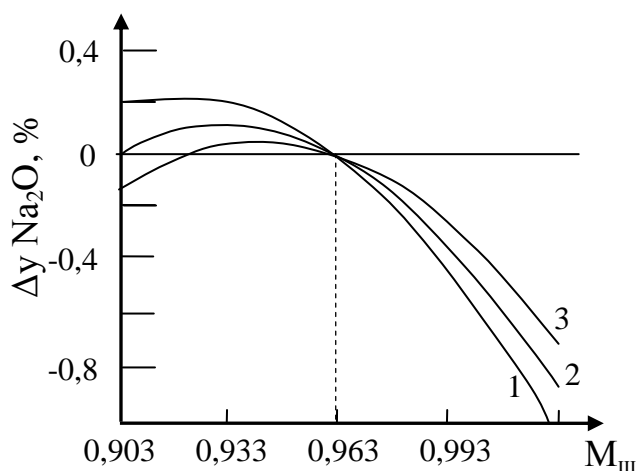


Рисунок 1.4 – Зависимость изменения извлечения щелочи от щелочного модуля в бокситовом спеке [7]

Анализ управляемых параметров позволяет сделать следующие выводы.

1. Оптимальный щелочной модуль  $M_{щ}$  на практике близок к теоретическому и равен 1. Оптимальный известковый модуль  $M_{изв}$  близок к 1,96 вместо 2. Такое отличие обусловлено неполным взаимодействием CaO с SiO<sub>2</sub>, боксита, что приводит к последующему взаимодействию свободного оксида кальция в дальнейшем с алюминатным раствором и потерей глинозема в виде кальциевых алюминатов [15].

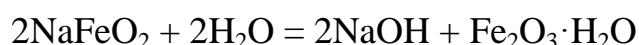
Химический состав спеков, полученных из различного вида сырья, приведен в таблице 1.2.

Таблица 1. 2 – Примерный состав алюминатных спеков (различный вида сырья)

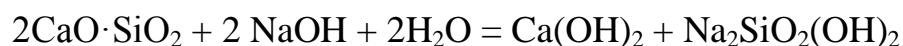
Способ производства глинозема	Содержание компонентов, %				
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>
Трехкомпонентная шихта (БАЗ)	33,0	32,0	14,8	12,8	7,7
Двухкомпонентная шихта (УАЗ)	38,5	34,8	16,9	3,0	6,8
Последовательный вариант Байер-спекания (Павлодар)	18,7	16,2	19,0	32,1	14,0

#### 1.2.4 Поведение основных компонентов спека при выщелачивании

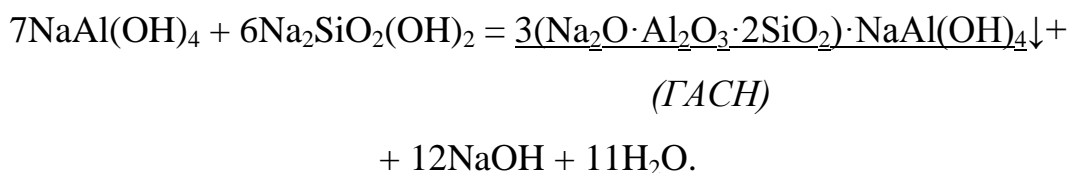
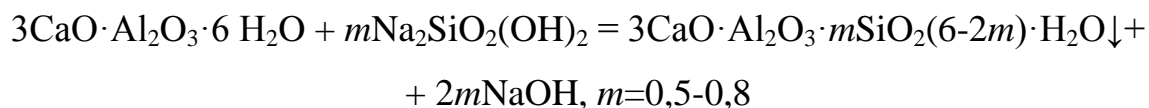
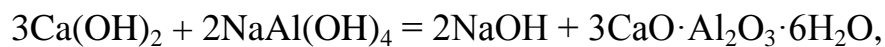
Выщелачивание алюминатных спеков состоит в извлечении из спека алюмината натрия и щелочи из феррита натрия по химическим реакциям:



Основным источником поступления в алюминатный раствор кремния в процессе выщелачивания алюминатных спеков является реакция взаимодействия двухкальциевого силиката со щелочью:



Продукты разложения двухкальциевого силиката в свою очередь взаимодействуют с алюминатным раствором



Потери  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , связанные с протеканием данных реакций, называются вторичными.

В отличие от способа Байера, растворы после выщелачивания алюминатных спеков всегда пересыщены  $\text{SiO}_2$  по отношению к ГАСНу и поэтому, перед выделением из них  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , они должны быть подвергнуты операции обескремнивания. Данная операция может быть осуществлена как при температуре 90-100°C (без автоклавное обескремнивание), так и при температуре 165°C (автоклавное обескремнивание).

Глубина обескремнивания алюминатных растворов на первой стадии определяется условиями кристаллизации ГАСНа.

На рис. 1.5 приведен обобщенный график полей кристаллизации различных алюмосиликатов натрия в зависимости от температуры.

Из системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  при низких температурах в щелочно-алюминатных растворах глиноземного производства должны кристаллизоваться соединения ГАСН типа цеолит (<100°C). При высоких температурах (>140°C) кристаллизуется содалит (ГАСН), в присутствии ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  – канкринит (ГАСН). Все синтезированные разновидности ГАСНа имеют природные аналоги, каркасы которых по составу и структуре существенно не отличаются друг от друга. Поэтому кристаллические решетки и их габитус очень близки [15].

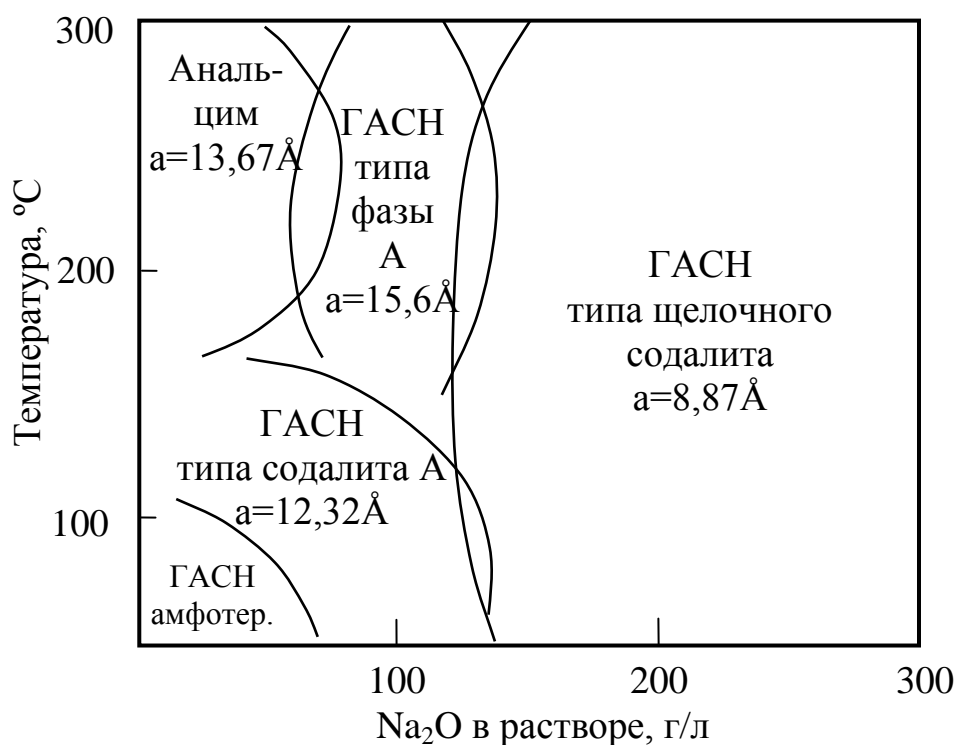


Рисунок 1.5 – Диаграмма полей кристаллизации ГАСН в зависимости от концентрации щелочи в растворе и температуры для высокомолекулярных растворов [7, 15]

Кристаллизация ГАСН обусловлена в данном случае низкой растворимостью  $\text{SiO}_2$  в содовых растворах. В связи с этим для получения товарного глинозема возникает необходимость в глубокой предварительной очистке алюминатных растворов от кремния.

Вторая стадия обескремнивания (более глубокая) осуществляется с применением извести –  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . При необходимости глубокой очистки алюминатных растворов от кремния процесс обескремнивания рекомендуется вести в две стадии с целью уменьшения потерь глинозема. На первой стадии кремний выделяется в виде ГАСН –  $3(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) \cdot \text{NaAl}(\text{OH})_4$ , при этом получаемый осадок возможно возвращать в голову процесса на подшихтовку для подачи вновь на спекание. На второй стадии обескремнивания в осадке формируется гидрогранат кальция –  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,55\text{SiO}_2 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ .

Производство глинозема по способу спекания из низкокачественных бокситов выгоднее, чем по способу Байера, так как при спекании кремнезем

связывается в малорастворимый при выщелачивании спека двухкальциевый силикат и выводится из процесса с красным шламом.

При переработке бокситов по способу Байера кремнезем переходит в красный шлам в виде гидроалюмосиликата натрия. Поэтому при использовании бокситов, содержащих повышенное количество кремнезема, потери щелочи и оксида алюминия с красным шламом, оказываются очень большими, что резко удорожает производство глинозема по способу Байера и применяется альтернативный способ спекания.

Однако способ спекания имеет свои специфические недостатки. Наиболее существенный недостаток состоит в том, что для получения глинозема приходится расходовать большое количество тепла, в основном на операцию спекания, которая проходит при температуре 1100-1350 °С (см. реакции в разделе 1.2.). Кроме того, для практического осуществления способа требуются большие капитальные вложения, поскольку спекание производится в громоздкой дорогостоящей аппаратуре. На действующих предприятиях Урала для ведения процесса используются трубчатые вращающиеся печи с применением мазута и природного газа в качестве топлива. Многие переделы в технологическом отношении являются сложными (выщелачивание спека, операция обескремнивания и т.д.). Содержание глинозема в спеке довольно низкое, вследствие чего на единицу товарной продукции получается много красного шлама. По способу спекания извлекают из бокситов в основном только глинозем, соединения железа и другие компоненты идут в отвал с красным шламом. Таким образом, себестоимость глинозема, получаемого по способу спекания, значительно выше, чем себестоимость глинозема, получаемого по способу Байера [1, 7, 15].

При добыче и переработке бокситов различного качества применяют параллельную комбинированную схему Байер-спекание. Такая технология применяется на действующих предприятиях: Уральский алюминиевый завод и Богословский алюминиевый завод. Согласно такой схеме высококачественные бокситы перерабатываются по способу Байера, а низкокачественные – по способу

спекания. Соотношение мощностей гидрохимической и спекательной ветвей определяется количеством соды, образующейся в гидрохимическом переделе за счет растворения карбонатных минералов (для бокситов СУБРа – карбоната кальция), поступающих в процесс с бокситом. Всю эту соду из ветви Байера направляют и используют в ветви спекания.

При производстве глинозема из бокситов различного состава по параллельному варианту Байер-спекания значительно снижается себестоимость единицы продукции по сравнению с переработкой данных бокситов только по способу Байера или только по способу спекания. Параллельный вариант схемы Байер-спекания разработан в нашей стране и впервые был освоен на Богословском алюминиевом заводе [17].



### 1.3 Комплексная переработка бокситового сырья

#### 1.3.1 Комплексная переработка бокситов

В настоящее время на отечественных и зарубежных глиноземных заводах, перерабатывающих бокситы, в основном получают глинозем. Однако бокситы можно отнести к полиметаллическому сырью, в котором содержится около 40 ценных элементов. Комплексное использование бокситов в настоящий момент составляет менее 10 %. Помимо основного продукта – глинозема, на некоторых заводах извлекают из сырья также редкие металлы – галлий и ванадий. Кроме того, бокситы содержат значительные количества железа, кремния, титана и малые количества таких редких металлов, как скандий, германий и др. Следовательно, бокситы являются ценным сырьем.

За последние годы в разных странах проведено много научно-исследовательских работ, направленных на комплексное извлечение ценных составляющих бокситов и на создание схемы их переработки, исключающей отходы производства. Эти исследования касаются извлечения из алюминатных растворов галлия и ванадия и переработки красных шламов (отходов существующего производства) на глинозем, щелочь, чугун, цемент и другие строительные материалы. Многие работы посвящены использованию красного шлама в различных областях техники.

При переработке бокситов разных месторождений по способу Байера образуются красные шламы, которые выводятся из процесса в виде пульпы и складываются в шламохранилищах. Красные шламы являются техногенными отходами. За рубежом значительную массу красных шламов выбрасывают в море. Весьма важной технико-экономической и экологической проблемой алюминиевой промышленности является комплексная переработка красных шламов глиноземного производства. Глиноземные заводы Урала получают огромное количество красных шламов, выход которых соизмерим с производительностью завода по глинозему [37]. Красные шламы накапливаются на шламовых полях,

сооружение и обслуживание которых стоит дорого, причем выводятся из обращения большие участки плодородных земель. По химическому и минералогическому составу отвальные шламы можно разделить на два типа. Первый тип – шламы с повышенным содержанием оксида железа и алюминия, второй тип – с повышенным содержанием оксидов кальция и кремния. Последние находят все более широкое применение в настоящее время для получения цементов различных марок и заполнителей для закладки пустот в шахтах [37].

На рисунке 1.6 показаны области частичного применения получаемых красных шламов, не решающие вопроса комплексной переработки данного техногенного отхода.



Рисунок 1.6 – Основные области использования бокситовых шламов

Распределения редкоземельных элементов по продуктам глиноземного производства Уральского и Богословского алюминиевых заводов представлено в табл. 1.3.

Все редкоземельные элементы остаются в красном шламе как ветви Байера, так и ветви спекания, т. е. данный материал является источником для получения из него в дальнейшем концентратов редкоземельных элементов, таким образом, красные шламы глиноземного производства являются техногенным сырьем.

Таблица 1.3 – Результаты нейтронно-активационного анализа содержания редкоземельных элементов продуктов глиноземного производства уральских алюминиевых заводов

Наименование продукта	Содержание редкоземельных элементов, %					
	La·10 <sup>-2</sup>	Th·10 <sup>-3</sup>	Yb·10 <sup>-4</sup>	Tb·10 <sup>-4</sup>	Sc·10 <sup>-3</sup>	Ce·10 <sup>-2</sup>
Боксит СУБРа	1,1	2,2	8,0	5,3	6,9	–
Боксит ЮУБРа	1,5	4,0	14,0	6,9	6,3	2,6
Глинозём	0,02	0	0,05	0	0,01	0,02
Красный шлам ветви гидрохимии (БАЗ)	2,0	3,9	24,0	13,0	13,0	–
Красный шлам ветви гидрохимии (УАЗ)	2,0	4,7	28,0	10,0	13,0	–
Красный шлам спекания (УАЗ)	3,4	6,8	20,0	10,0	11,0	4,3
Красный шлам спекания (БАЗ)	2,2	6,4	19,0	10,0	11,0	4,1
Магнитная фракция ветви гидрохимии	0,5	1,2	10	0	20	–

### 1.3.2 Предлагаемая технологическая схема комплексной переработки бокситового сырья

В таблице 1.4 показан химический состав исходного сырья и концентратов, полученных из высокожелезистого красного шлама по предлагаемой технологии комплексной переработки бокситов СТБР.

Таблица 1.4 – Усредненный химический состав концентратов, полученных по предлагаемой технологии и выход их в кг от тонны перерабатываемого боксита, масс. %

Наименование продукта	Выход, кг	Химический состав, масс. %						
		Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Sc	п.п.п.
Боксит	1000	–	49,90	25,91	6,40	3,00	0,0075	12,50
Глинозем	450		99,80					
Красный шлам	365	1,24	5,25	70,80	4,20	7,23	0,0187	11,30
Шлам после слабокислотной обработки	330	0,40	4,16	78,90	3,20	9,23	0,003	3,10
Шлак после восстановления железа <sup>x</sup>	67	–	20,60	–	24,75	49,5	–	–
Восстановленное железо <sup>xx</sup>	180	–	–	–	–	–	–	–
Черновой Sc концентрат	10	–	–	–	–	–	0,50	–

<sup>x</sup> – теоретически рассчитанный состав высокотитанистого шлака, полученного после восстановления высокожелезистого красного шлама

<sup>xx</sup> – теоретически рассчитанное количество восстановленного железа

Изучение физико-химических свойств данных шламов, особенно после слабокислотной обработки, показало, что полученный продукт является мелкодисперсным с развитой удельной поверхностью и обладающий

повышенными магнитными свойствами. На дериватограмме шламов хорошо прослеживается их способность адсорбировать влагу из окружающей среды. Наличие в продукте повышенного содержания железа, позволяет отнести его к железосодержащему магнетитовому концентрату, который можно использовать в дальнейшем для получения окатышей в присутствии бентонита или в других направлениях в черной металлургии. Наличие повышенного содержания рутила, показывает принципиальную возможность выделения  $TiO_2$  из красного шлама с применением различных операций обогащения.

Гравитационное разделение, в целях обогащения, было использовано нами ранее для выделения ценных побочных продуктов из красных шламов после переработки боксита по способу Байера. Известна возможность выделения титановых минералов (рутила и ильменита) с помощью стандартных концентрационных столов. Работа показала положительные результаты, благодаря в разнице удельных весов рутила и гематита. Однако, в нашем случае, в связи с мелкодисперстностью продукта, существенно может осложниться проведение любых операций обогащения в связи с «размазыванием» основного компонента – маггемита, по концентратам и хвостам обогащения. Таким образом, мы предлагаем красный шлам, после выделения из него РЗЭ, направлять, после операции окускования или брикетирования непосредственно в черную металлургию. Повышенное содержание железа в продукте позволит в дальнейшем повысить содержание железа в шихте доменных печей, улучшит условия его восстановления, уменьшит выход шлака, улучшая тем самым, ход печи и снизит расход кокса при возрастающей производительности. Установлено, что в средних условиях плавки, повышение содержания железа в шихте на 1 % позволяет увеличить производительность печи на 2 – 2,5% при снижении удельного расхода кокса на 2,5 %. Известно также, что оксиды титана и алюминия не восстанавливаются, а полностью переходят в шлак. Таким образом, в дальнейшем, из данных шламов можно будет получить чугун и высокотитанистый шлак, пригодный, как сырье для получения титана. В настоящий момент бокситы, в мировой практике, рассматриваются как

потенциальный источник титана. В современной России производство руд титана практически отсутствует. Потребность в титане осуществляется за счет импорта из Казахстана и Украины. Снижение поставок титанового концентрата с Украины может привести к определенным сложностям в данной отрасли. Поэтому появление реального источника получения титанового концентрата в совокупности с предлагаемой технологией комплексной переработки бокситов, является весьма актуальным решением, особенно для Чадобецкого и Татарского месторождений Сибирского региона, где содержание оксида титана в исходном сырье составляет 11 %.

Таким образом, по результатам лабораторных исследований предложен новый способ переработки бокситов, позволяющий не только значительно повысить извлечение  $Al_2O_3$  из бокситового сырья, снизить потери щелочи и алюминия с красным шламом, но и решить одну из основных проблем глиноземного производства – комплексности переработки бокситового сырья. Впервые появляется возможность решения одной из серьезных экологических проблем, связанной с хранением красных шламов на шламохранилищах, за счет реальной возможности их комплексной переработки с получением высококачественного сырья для черной металлургии, концентрата РЗЭ и концентрата оксида титана. Данное техническое решение на практике может быть использовано при создании инновационного экологически чистого металлургического комплекса, отвечающего современным концепциям ведения технологических процессов на металлургических предприятиях.

Укрупненная технологическая схема предлагаемой технологии представлена на рисунке 1.7.

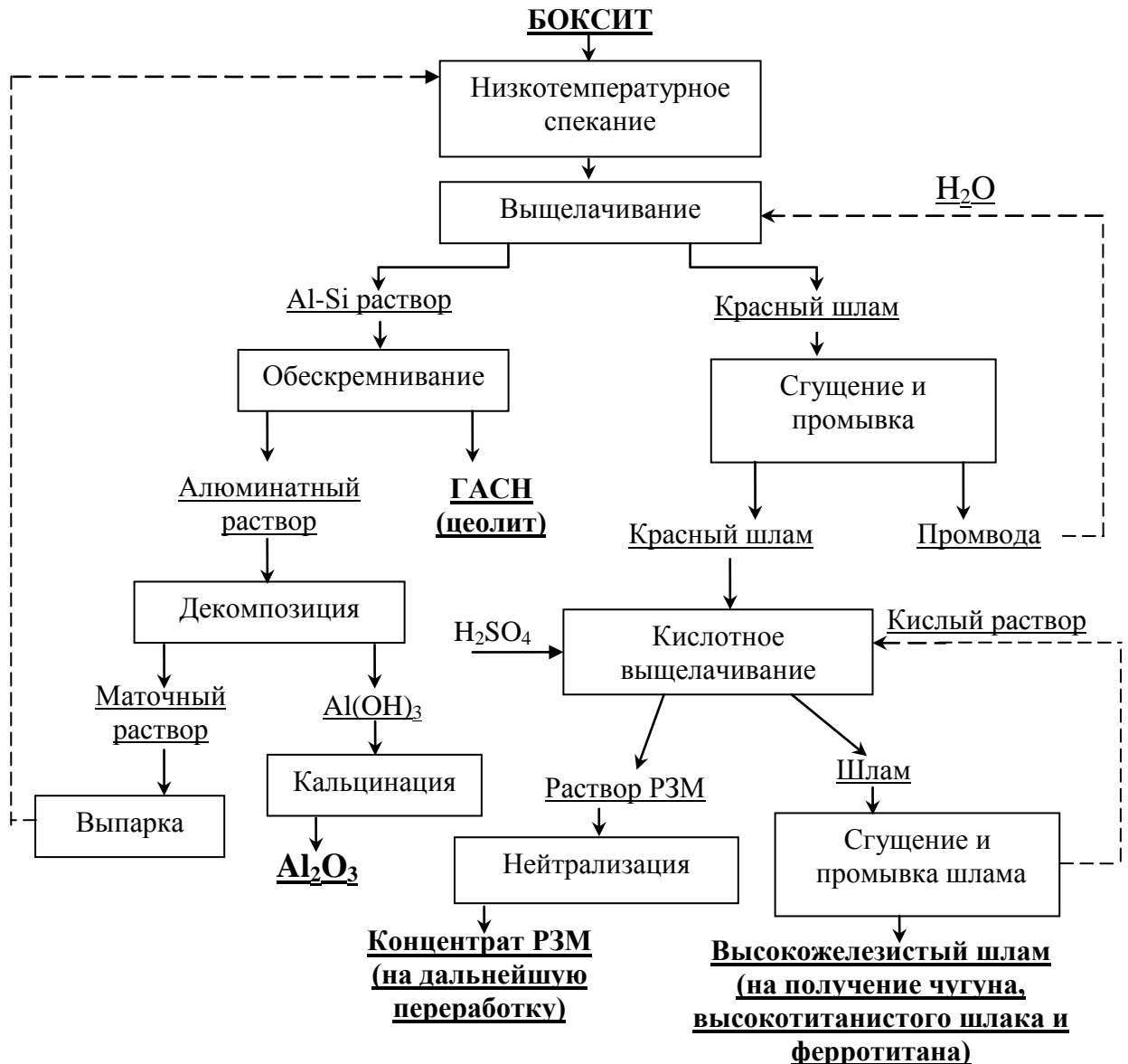


Рисунок 1.7 – Технологическая схема комплексной переработки бокситового сырья Среднетиманского месторождения (альтернативная способу Байера).

И хотя во всем мире до сих пор еще никто не перерабатывает главный отход глиноземного производства по полной схеме, необходимость внедрения таких технологий, с учетом комплексности производства, сбережения природных ресурсов и решения экологических проблем, является весьма актуальной задачей.

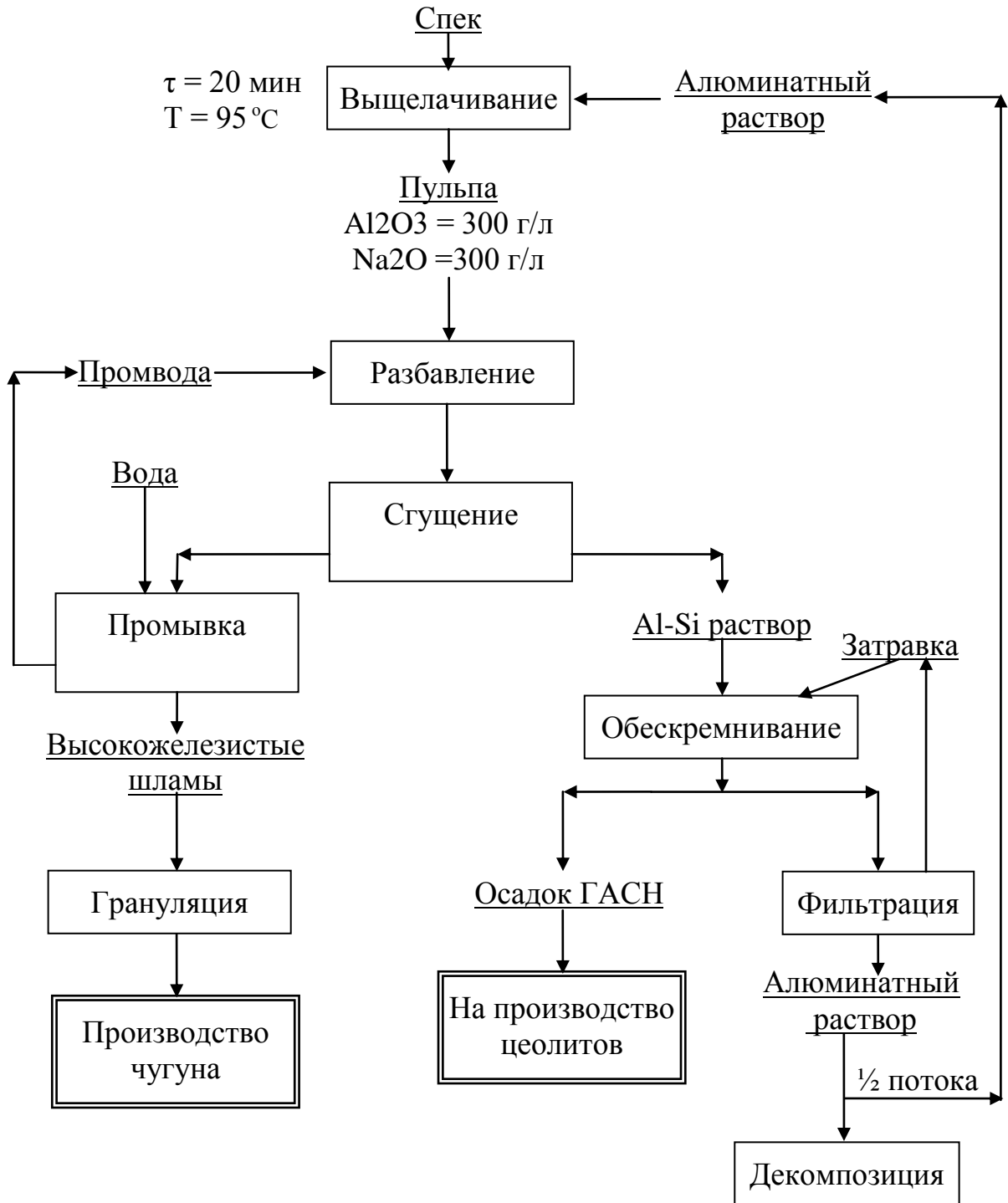


Рисунок 1.8 – Схема комплексной переработки спека двухкомпонентной шихты по предлагаемой технологии



#### 1.4. Получение глинозема без углеродного следа

В настоящий момент в мировой практике появилось новое понятие – углеродный след, связанный с жизнедеятельностью человека, особенно с технологическими процессами. Углеродный след – совокупность выбросов, на которые так или иначе повлиял человек [8]. С каждым выдохом мы выделяем углекислый газ, к другим парниковым газам относятся метан, озон и даже пар. На сжигание топлива, работу промышленных предприятий и ведение сельского хозяйства приходится наибольший процент объема парниковых газов, выброшенных в атмосферу. Управлять углеродным следом предприятиям можно благодаря специальным мероприятиям. Компании используют расчеты углеродного следа и для того, чтобы выделить свою продукцию на рынке и информировать потребителя, повысить инвестиционную привлекательность и конкурентоспособность. Для снижения углеродного следа необходимо разработать комплекс мер [8]:

- продумать концепцию по минимизации вредных выбросов в атмосферу;
- разработать общепринятый международный метод расчета углеродного следа и внедрить его в обязательном порядке;
- разработать систему поощрения лиц и предприятий, которые уже сейчас сокращают выбросы углекислого газа;
- поощрять внедрение технологий, которые помогают сберегать энергию;
- поддерживать разработку новых технологий, направленных на снижение выбросов и сокращение энергопотребления;
- поддерживать разработку технологий, обеспечивающих внедрение эффективных и безопасных способов утилизации отходов и использования вторсырья.

Методики определения углеродного следа прописаны в протоколах, каждый из которых составлен для своей отрасли. Для определения углеродного следа в мире используется стандарт ISO 14061-14064.

Его российский аналог – ГОСТ Р 56276-2014/ISO/TS 14067:2013 «Газы парниковые. Углеродный след продукции. Требования и руководящие указания по количественному определению и представлению информации». Документ создан в 2016 году. Компании получают больше прибыли от инвестиций, в отличие от тех, кто не вовлечен в проблему изменения климата. Цель больших предприятий – добиться углеродной нейтральности.

Сделать это можно тремя способами: сократить прямые выбросы и перейти на возобновляемые источники энергии; обеспечить прямой захват  $\text{CO}_2$  из воздуха; инвестировать в проекты, которые занимаются сокращением выбросов углекислого газа. Сокращение прямых выбросов предприятия считается самым эффективным способом уменьшения углеродного следа. В работах [9, 10, 11] показаны расчеты выброса углекислого газа при производстве тонны алюминия и выбросы углекислого газа при производстве глинозема. На 1 тонну алюминия приходится 14,4 т выбросов  $\text{CO}_2$ , а выбросы углекислого газа на глиноземном производстве составляют 10,5 % от этой цифры, т. е. 1,5 т.

Основным источником углеродного следа на Российских глиноземных заводах является передел спекания, где для переработки низкокачественного сырья используется высоко температурный передел спекания, здесь основными компонентами шихты является углекислая (карбонатная) сода ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), известняк и боксит. В процессе термической обработки при температуре  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  происходят твердофазные химические реакции с получением алюмината и феррита натрия, которые в дальнейшем растворяются в воде. Все данные превращения, проходящие во вращающихся трубчатых печах, сопровождаются выделением  $\text{CO}_2$ . По расчетам материального баланса [12] при получении тонны глинозема выделяется до 220 кг  $\text{CO}_2$  и если производительность наших уральских глиноземных заводов в среднем в сумме составляет два миллиона тонн, то выброс углекислого газа, при прохождении высокотемпературных твердофазных реакций составляет в среднем 440 тонн углекислого газа [15, 16, 17]. По приближенным расчетам в ЕС одна тонна выбросов углекислого газа в окружающую среду оплачивается предприятием в размере 50 долларов за тонну

[13]. Таким образом, в среднем наши заводы в сумме будут платить миллиард рублей в год. Это при примитивных подсчетах данного показателя.

Таким образом, решение проблемы сокращения выбросов углеродного следа на наших глиноземных предприятиях является в настоящий момент актуальной задачей. Действиями по мониторингу, компенсации и снижению углеродного следа каждая компания может внести свой вклад в сохранение планеты для будущих поколений. Путь к снижению парникового эффекта сложный и долгий. Его конечная цель – достижение нетто-нулевого углеродного следа. По условиям Парижского соглашения по климату, подписанного 195 странами и ЕС в 2016 году, достичь этой цели планируется к 2050 году. В России достичь углеродной нейтральности к 2030 году планирует «Сбер» [8].

### **1.5 Выводы к первой главе**

По результатам анализа технологических решений и разработок, направленных на увеличение эффективности переработки бокситового сырья, возникает необходимость:

1. в углублённом изучении термодинамических закономерностей и механизмов взаимодействия каустической щелочи с компонентами боксита при низкотемпературном спекании;

2. в установлении оптимальных параметров ведения процесса, позволяющих максимизировать извлечение алюминия в раствор при последующем выщелачивании спека и получить красный шлам с низким содержанием оксида натрия;

3. в изучении физико-химических характеристик получаемого красного шлама, возможности его использования в качестве товарного продукта;

4. в разработке принципиально новых технологий переработки бокситов и отвальных красных шламов, основанных на низкотемпературном спекании и позволяющих приблизить глиноземное производство к нулевому углеродному следу.

## ГЛАВА 2 ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ И МЕХАНИЗМОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ БОКСИТА С КАУСТИЧЕСКОЙ ЩЕЛОЧЬЮ В ПРОЦЕССЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО СПЕКАНИЯ

### 2.1 Термодинамические особенности взаимодействия основных минералов бокситов с каустической щелочью при низкотемпературном спекании

Бокситы являются многокомпонентным сырьем со сложным химическим составом, каждый из этих компонентов вступает в ходе спекания во взаимодействие с соединениями натрия. Поэтому в данном исследовании было изучено поведение отдельных минералов, которые являются основой отечественных руд, в процессе спекания с каустической щелочью. Это позволит глубже понять механизм и кинетику протекающих процессов, выявить условия проведения процесса, позволяющие наиболее полно переводить алюминий в раствор с получением кондиционного красного шлама.

На рисунке 2.1 показаны рентгенограмма бокситов Среднего Тимана, которые являлись основным объектом нашего исследования. В таблице 2.1 показан химический состав данного боксита.

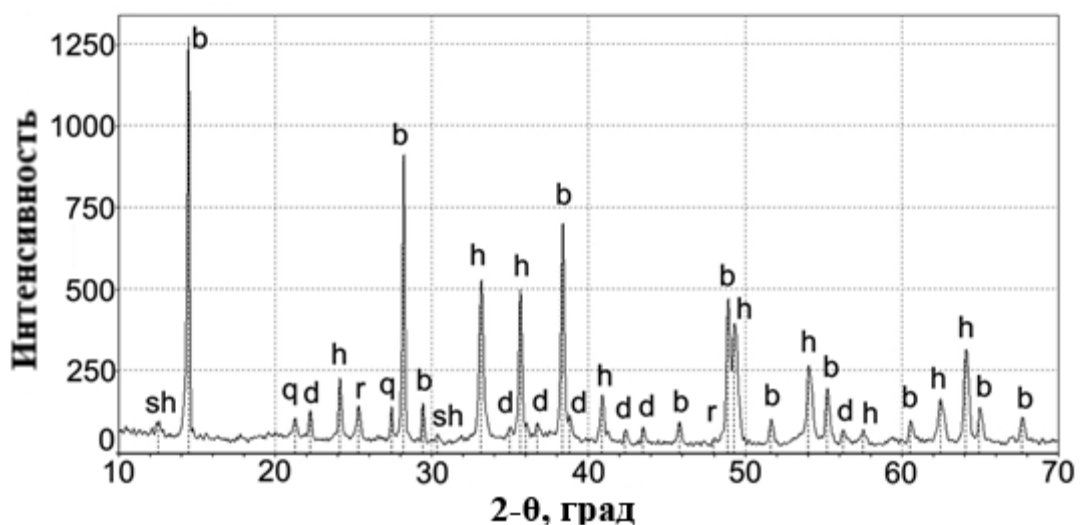


Рисунок 2.1 – Рентгенограмма боксита Среднего Тимана, где b – бемит;  
h – гематит; d – диаспор; q – кварц; r – рутил; sh – шамозит

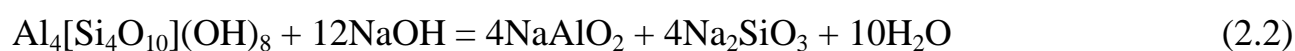
Таблица 2.1 – Химический состав боксита Среднего Тимана

Содержание компонентов, масс. %							
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	CO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	μ <sub>Si</sub>
50,27	24,60	8,31	0,42	0,30	2,90	15,50	6,06

Таким образом, согласно рисунку 2.1 и таблице 2.1, основными минералами данного боксита являются: бемит, гематит, диаспор, кварц, рутил, шамозит. Также Валеевым и др. было показано, что в бокситах с повышенным содержанием кремнезема, основным из минералов кремния может выступать каолинит [14]. Данные минералы, за исключением рутила [15, 16], вступают во взаимодействие с каустической щелочью, и были выбраны для дальнейших исследований.

### 2.1.1 Термодинамические особенности взаимодействия с каустической щелочью алюмосиликатов и кварца

В процессе спекания происходит взаимодействие кремнезема и глинозема в составе кварца, каолинита и шамозита по уравнениям (2.1)-(2.3):



Термодинамическая оценка вероятности протекания реакций спекания с каустической щелочью кремнеземсодержащих минералов бокситов была выполнена при помощи прикладного пакета программ «HSC Chemistry 6» путем построения зависимости изменения энергии Гиббса от температуры (рисунки 2.2-2.4).

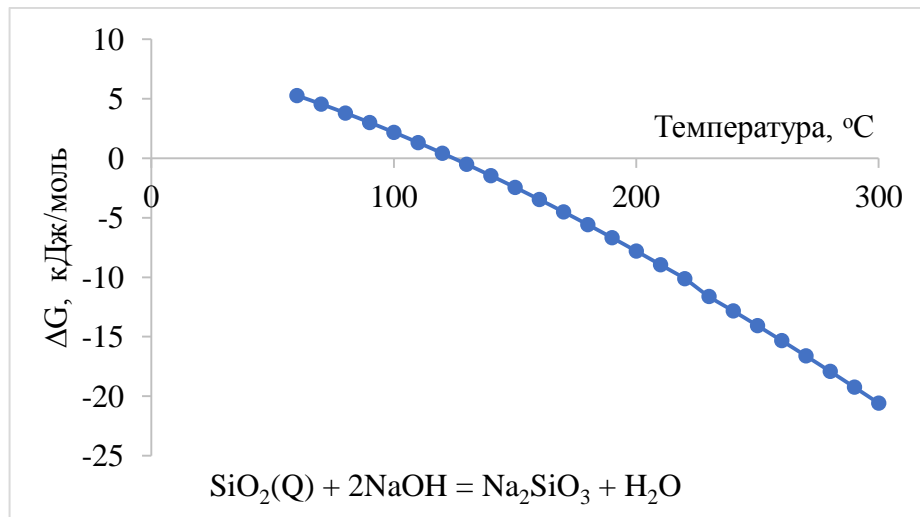


Рисунок 2.2 – Влияние температуры на изменение энергии Гиббса для реакции взаимодействия кварца с каустической щелочью

Как видно по данным, представленным на рисунке 2.1, реакция взаимодействия кварца с каустической щелочью термодинамически вероятна уже при температуре более 120 °C, что гораздо ниже температуры плавления гидроксида натрия и экспериментальных данных по взаимодействию кварца с раствором гидроксида натрия в автоклаве [18].

В отличие от кварца реакция взаимодействия каолинита с каустической щелочью с образованием силиката натрия термодинамически вероятна во всем диапазоне изучаемых температур (рисунок 2.3), что говорит о высокой эффективности процесса спекания с каустической щелочью для вскрытия каолинита и других алюмосиликатов.

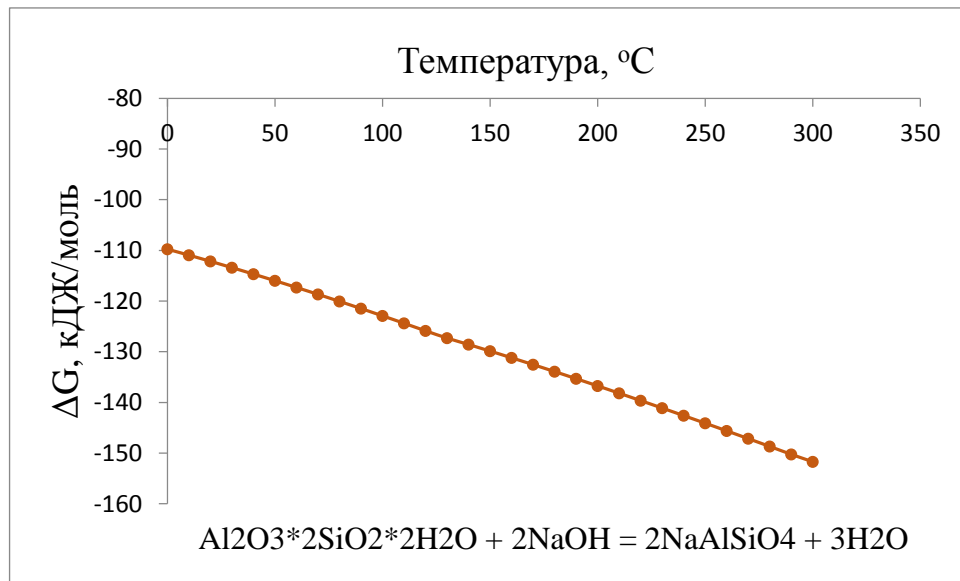


Рисунок 2.3 – Влияние температуры на изменение энергии Гиббса для реакции взаимодействия каолинита с каустической щелочью

Из результатов расчетов, представленных на рисунке 2.4, видно, что реакция взаимодействия шамозита с каустической щелочью с образованием алюмосиликата натрия также термодинамически вероятна при температуре выше 170 °С.

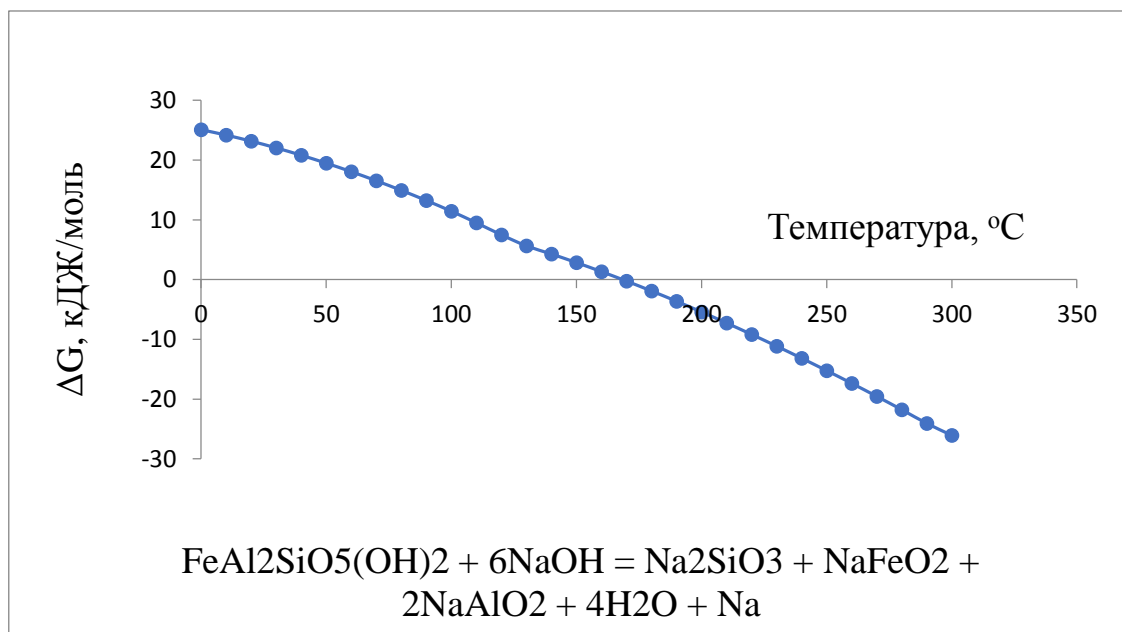


Рисунок 2.4 – Влияние температуры на изменение энергии Гиббса для реакции взаимодействия шамозита с каустической щелочью

Однако скорость протекания данных реакций может быть ниже, чем для каолинита, что следует изучить при исследовании кинетики сплавления алюмосиликатов с каустической щелочью.

### 2.1.2 Термодинамические особенности взаимодействия с каустической щелочью гематита

Аналогичным образом была изучена термодинамическая вероятность взаимодействия с каустической щелочью гематита (рисунок 2.5). Из результатов расчетов, представленных на рисунке 2.5, видно, что реакция взаимодействия гематита с каустической щелочью с образованием феррита натрия термодинамически вероятна во всем диапазоне изучаемых температур. Однако скорость протекания данных реакций может быть ниже, чем для каолинита, что следует изучить при исследовании кинетики сплавления алюмосиликатов с каустической щелочью.

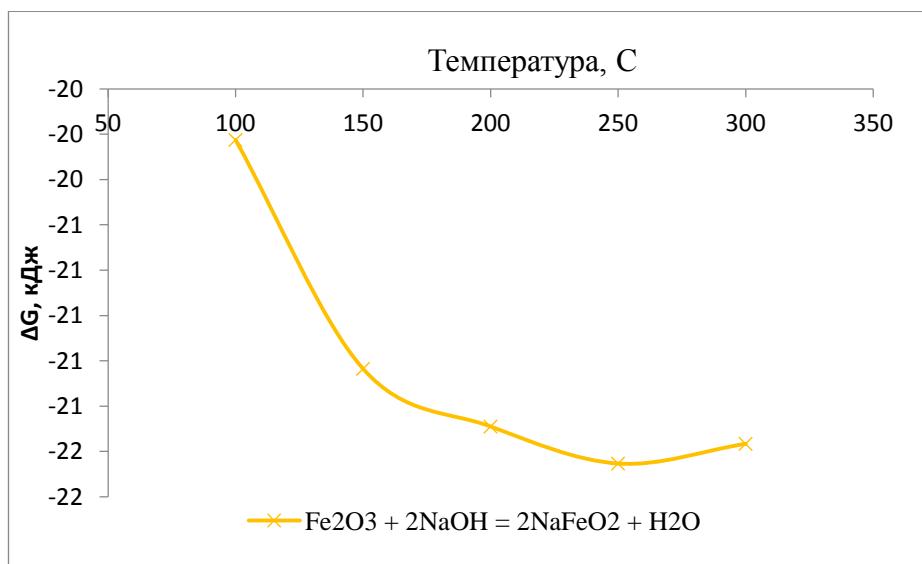


Рисунок 2.5 – Влияние температуры на изменение энергии Гиббса для реакции взаимодействия гематита с каустической щелочью



### 2.1.3 Термодинамические особенности взаимодействия с каустической щелочью гидроксидов алюминия

Термодинамическая вероятность взаимодействия с каустической щелочью различных гидроксидов алюминия показана на рисунке 2.6. Из результатов расчетов, представленных на рисунке 2.6, видно, что реакция взаимодействия гидроксидов алюминия с каустической щелочью с образованием алюмината натрия также термодинамически вероятна во всем диапазоне изучаемых температур. При этом скорость протекания взаимодействий каустической щелочи с гидроксидами алюминия может оказаться выше, чем для гематита и алюмосиликатов, для подтверждения данных выводов необходимо проведение кинетических исследований с использованием основных компонентов боксита в чистом виде.

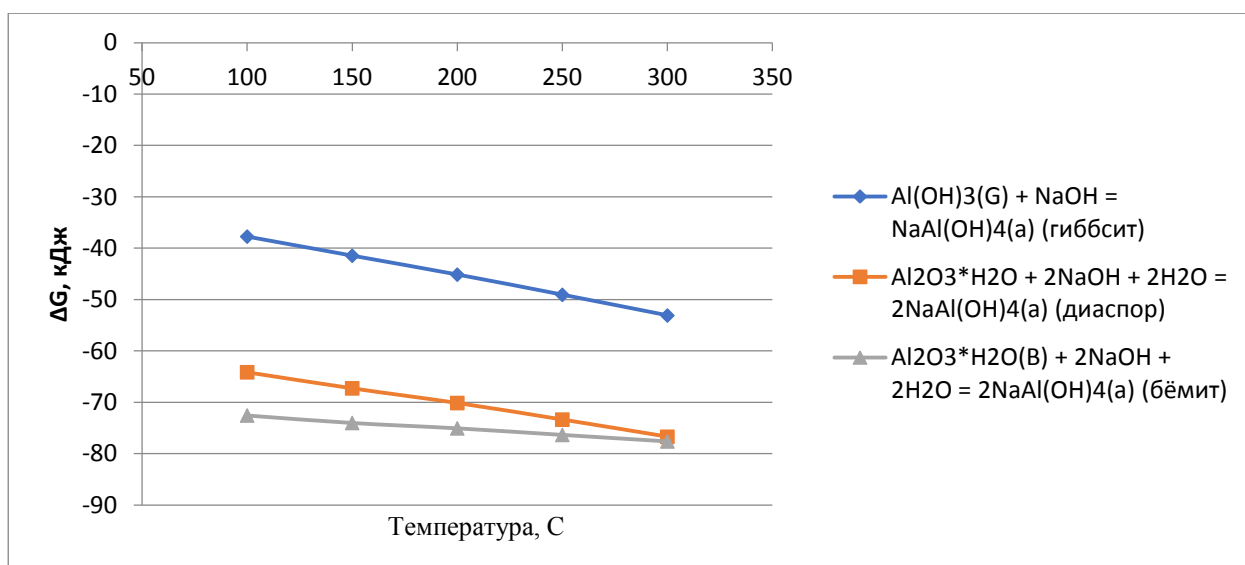


Рисунок 2.6 – Влияние температуры на изменение энергии Гиббса для реакции взаимодействия с каустической щелочью гидроксидов алюминия

## 2.2 Изучение кинетики взаимодействия основных минералов боксита с каустической щелочью при низкотемпературном спекании

### 2.2.1 Кинетика взаимодействия алюмосиликатов с каустической щелочью

Как показали результаты исследования термодинамики процессов взаимодействия алюмосиликатов с каустической щелочью, реакции термодинамически вероятны при всех изученных температурах. При этом изменение свободной энергии Гиббса для взаимодействия с каустической щелочью каолинита оказалось, ниже, чем для шамозита. Следовательно, алюмосиликаты могут взаимодействовать с каустической щелочью даже при температуре ниже 200 °С. Поэтому были проведены исследования по изучению кинетических закономерностей взаимодействия каолинита и других алюмосиликатов с каустической щелочью путем их сплавления. В качестве исходного сырья была использована зола уноса с высоким содержанием каолинита и кварца. Химический состав исходной золы представлен в таблице 2.2. Количественный состав фаз в данной золе, определенный при помощи метода Ритвельда, представлен в таблице 2.3.

Таблица 2.2 – Химический состав исследованной золы уноса

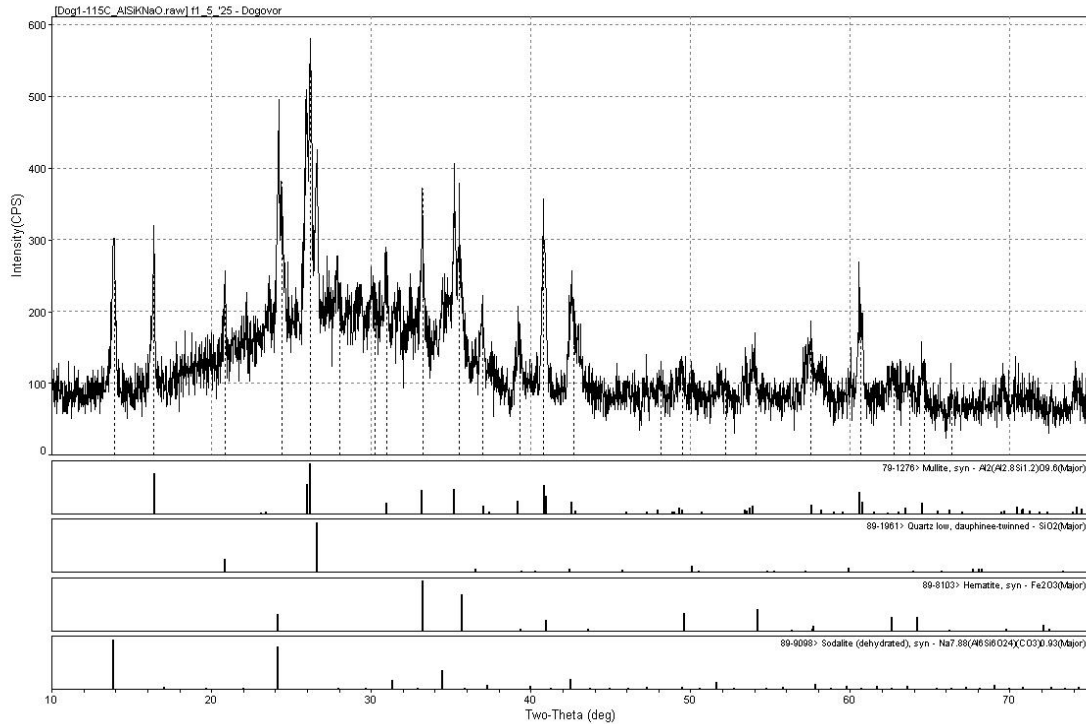
Компоненты, масс. %											
Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> общ	ППП-хим	S	C
0,75	0,51	23,4	65,0	0,59	1,85	1,17	0,09	4,85	1,4	0,25	1,5

Таблица 2.3 – Полуколичественное определение фазового состава золы уноса методом Ритвельда

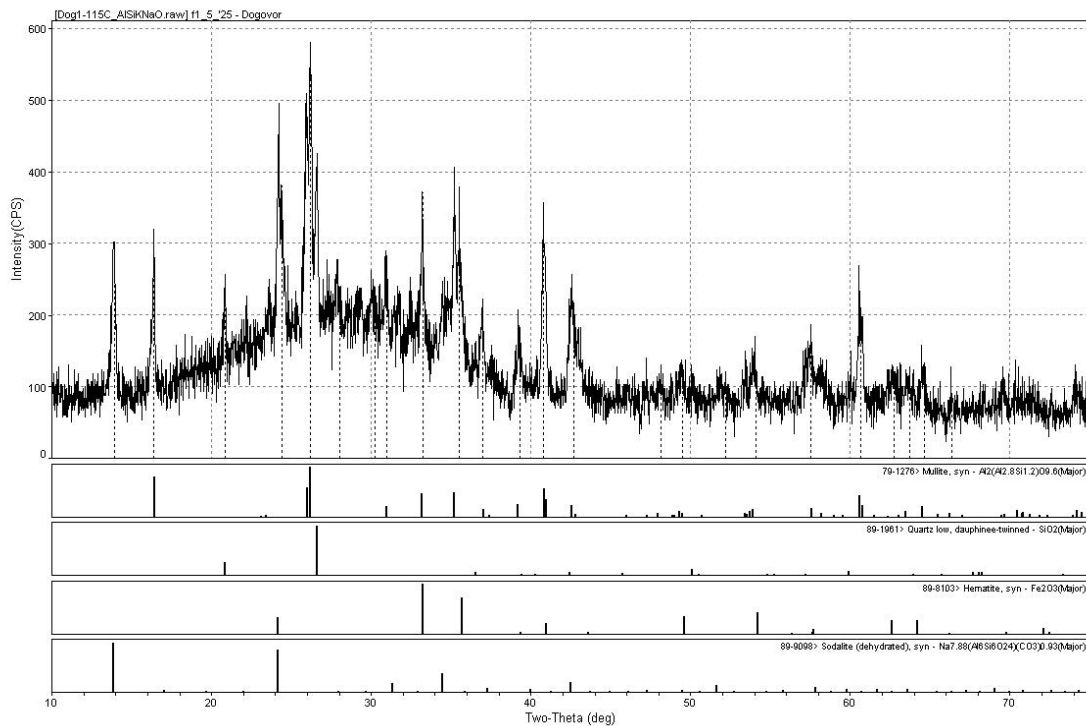
Фаза	Содержание, мас. %
Каолинит	50,26
Муллит	22,05
Кварц	12,06
Полевой шпат	7,22
Магнетит	4,69
Рутил	1,17
Прочее	2,55
Итого	100

Для оценки взаимодействия основных компонентов золы с каустической щелочью были получены рентгенограммы спеков, полученные при температурах спекания 115 °С и 200 °С (рисунок 2.7). Массовое отношение каустической щелочи к золе уноса во всех опытах составляло 1,1 к 1, продолжительность спекания 1 ч.

Как видно по рентгенограммам на рисунке 2.7, уже при 115 °С в спеке обнаруживается новая фаза содалита, при этом не прореагировавшими остались только муллит и кварц, которые являются более упорными, что также было подтверждено результатами исследования термодинамики в разделе 2.1.1. При 200 °С кварц, муллит и каолинит полностью переходят в содалит.



(a)



(б)

Рисунок 2.7 – Рентгенограммы спеков, полученные при взаимодействии золы уноса с каустической щелочью при температуре 115 °С (а) и 200 °С (б)

Для количественной оценки эффективности взаимодействия алюмосиликатов с каустической щелочью, полученный в результате сплавления спек подвергался выщелачиванию в 10 % растворе серной кислоты для перевода всех соединений с натрием в раствор. В ходе экспериментов варьировалась только температура и продолжительность сплавления со щелочью, остальные параметры не изменялись: отношение массы каустической щелочи к массе золы составляло 125 %, влажность шихты перед сплавлением 10 %, Ж:Т на стадии выщелачивания спека 5:1, продолжительность выщелачивания 30 минут, температура выщелачивания 90 °С, продолжительность выщелачивания 2 ч. В качестве параметра для оценки степени эффективности вскрытия алюмосиликатов использовалось извлечение алюминия в раствор. Результаты экспериментов показаны на рисунке 2.8.

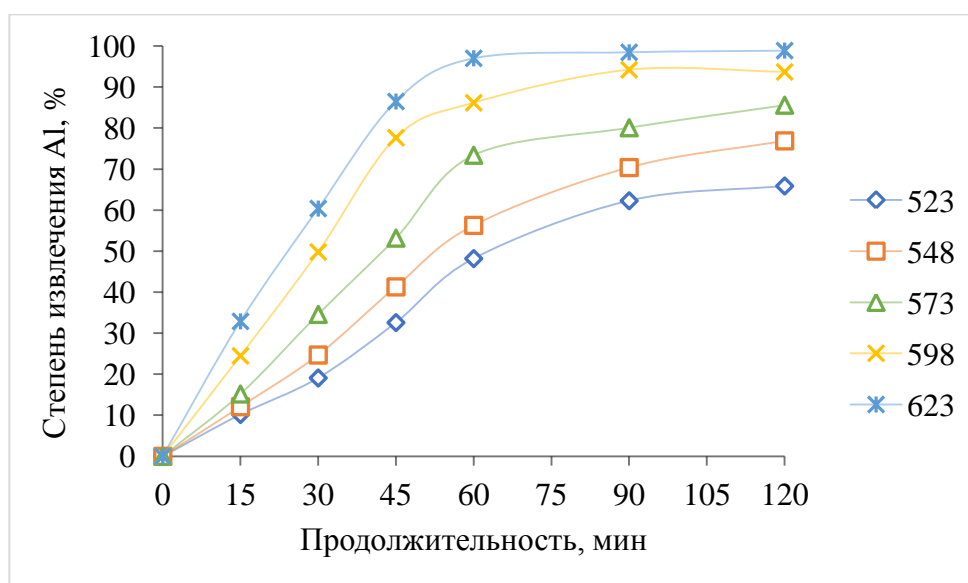


Рисунок 2.8 – Кинетические кривые извлечения алюминия при сплавлении золы уноса с каустической щелочью

Как видно по кинетическим кривым на рисунке 2.8 для полного вскрытия алюмосиликатов необходима температура сплавления более 300 °С. Для обработки полученных кинетических кривых и нахождения кажущейся энергии активации был использован метод, описанный в работе Зеликмана и др. [26], заключающийся в использовании компьютерной программы Microsoft Office для

построения полиномов, нахождения мгновенных скоростей и построения графиков в координатах  $\ln(d\alpha/dt) - 1000/T$ .

Вначале для каждой температуры были определены полиномы третьей степени, обладающие высоким уровнем адекватности, так как их коэффициент детерминации выше 0,98 (таблица 2.4).

Таблица 2.4 – Полиномы зависимости извлечения алюминия из золы уноса от температуры сплавления

T, K	Полином	R <sup>2</sup>
548	$-0,04*t^3 + 0,003*t^2 + 0,809*t - 0,249$	0,998
573	$-0,03*t^3 - 0,002*t^2 + 1,391*t - 2,276$	0,983
598	$0,0002*t^3 - 0,015*t^2 + 2,292*t - 2,650$	0,990
623	$0,0008*t^3 - 0,027*t^2 + 2,870*t - 1,665$	0,994

При помощи полученных полиномов были определены продолжительности спекания необходимые для достижения степени извлечения алюминия при выщелачивании спека серной кислотой от 10 до 50 % при различных температурах (таблица 2.5).

Таблица 2.5 – Продолжительность спекания, необходимая для достижения определенной степени извлечения алюминия из золы уноса

$\alpha$	t (548)	t (573)	t (598)	t (623)
10,00	12,20	8,94	5,71	4,21
20,00	23,57	16,44	10,48	8,00
30,00	34,82	24,23	15,45	11,87
40,00	46,31	32,44	20,56	15,72
50,00	58,49	41,25	25,73	19,45

Затем для полученных полиномов были взяты производные и определены их значения при определенной степени извлечения для нахождения мгновенной скорости  $da/dt$ , которые затем были прологарифмированы (таблица 2.6) для построения зависимостей  $\ln(da/dt) - (1/T) \cdot 10^3$ , показанных на рисунке 2.9.

Таблица 2.6 – Мгновенные скорости для выщелачивания алюминия при сплавлении золы уноса с каустической щелочью

$\alpha$	$\ln(d\alpha/dt)$ (548)	$\ln(d\alpha/dt)$ (573)	$\ln(d\alpha/dt)$ (598)	$\ln(d\alpha/dt)$ (623)
10,00	-0,14	0,30	0,76	0,99
20,00	-0,12	0,27	0,72	0,95
30,00	-0,12	0,23	0,68	0,95
40,00	-0,16	0,17	0,66	0,97
50,00	-0,24	0,08	0,66	1,01

По углу наклона прямых на рисунке 2.9 были определены значения кажущейся энергии активации при различных степенях извлечения алюминия (таблица 2.7).

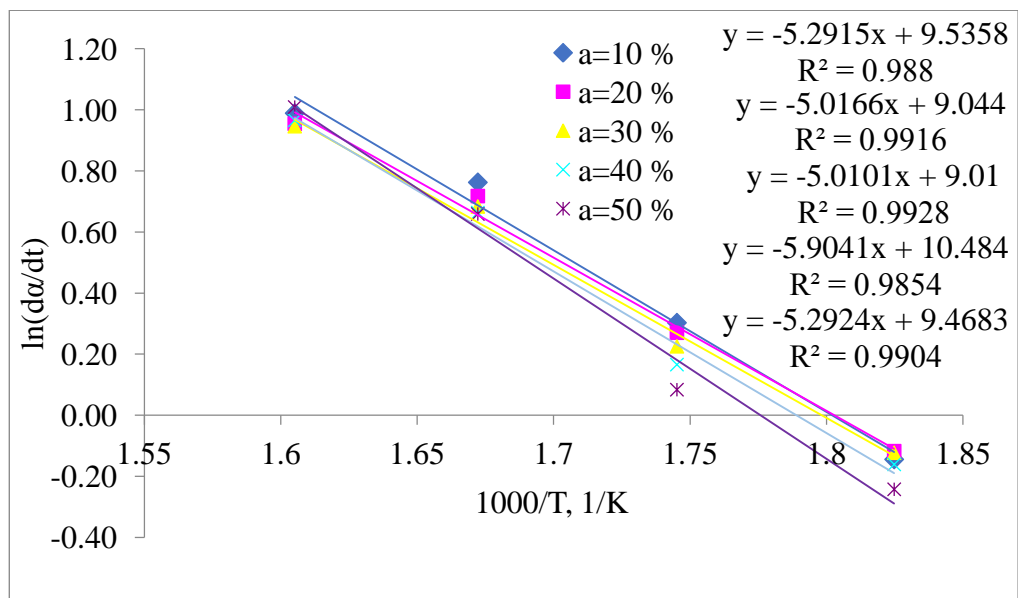


Рисунок 2.9 – Зависимость  $\ln(d\alpha/dt) - (1/T) \cdot 10^3$  для извлечения алюминия при сплавлении золы уноса с каустической щелочью

Таблица 2.7 – Значения кажущейся энергии активации сплавления алюмосиликатов золы уноса с каустической щелочью

Степень извлечения алюминия, %	$E_a$ , кДж/моль
10	43,98
20	41,71
30	41,65
40	49,09
50	43,00

Полученные значения кажущейся энергии активации указывают на значительное влияние температуры на скорость протекания процесса, а следовательно, на кинетические затруднения, что говорит о возможном кинетическом режиме протекания процесса.

Согласно термодинамическим исследованиям в процессе сплавления алюмосиликатов с каустической щелочью твердофазные минералы взаимодействуют с образованием новой твердой фазы – содалита, при этом идет выделение газообразной фазы. Поэтому данный процесс можно рассматривать как топохимический, и для определения его кинетических закономерностей можно воспользоваться уравнением Ерофеева-Колмогорова [27]:

$\alpha = 1 - e^{-k \cdot \tau^n}$  – уравнение Ерофеева-Колмогорова, где  $\alpha$  – степень превращения,  $k$  – константа скорости,  $\tau$  – время,  $n$  – коэффициент, определяющий режим реакции (при  $n \geq 1$  процесс протекает в кинетическом режиме (затруднено химическое взаимодействие); при  $n < 1$  процесс протекает в диффузионном режиме (затруднена диффузия реагентов)).

В логарифмическом виде уравнение Ерофеева-Колмогорова может быть представлено в следующем виде (уравнения (2.6)-(2.8)):

$$-\ln(1 - \alpha) = k \cdot \tau^n \rightarrow \quad (2.6)$$

$$\ln(-\ln(1 - \alpha)) = \ln k + n \cdot \ln \tau \rightarrow \quad (2.7)$$

$$y = a + b \cdot x \quad (2.8)$$



Тогда, согласно уравнениям (2.6) и (2.7) для нахождения коэффициента  $n$  необходимо определить наклон прямых зависимости  $\ln(-\ln(1-\alpha))$  от  $\ln t$ . Для этого воспользуемся данными, представленными в таблице 2.5. Путем незначительных преобразований получим координаты точек (таблица 2.8).

Таблица 2.8 – Результаты обработки данных таблицы 2.5 в соответствии с уравнениями (2.7) и (2.8)

$\alpha, \%$	y	x (548)	x (573)	x (598)	x (623)
10,00	-2,25	2,50	2,19	1,74	1,44
20,00	-1,50	3,16	2,80	2,35	2,08
30,00	-1,03	3,55	3,19	2,74	2,47
40,00	-0,67	3,84	3,48	3,02	2,76
50,00	-0,37	4,07	3,72	3,25	2,97

По полученным данным построены точки в системе координат  $\ln(-\ln(1-\alpha) - \ln t$ , через которые проведены прямые (рисунок 2.10).

Как видно по результатам, представленным на рисунке 2.10, значение коэффициента  $n$  для всех изученных степеней извлечения алюминия из золы уноса составило более 1, что говорит о протекании процесса в кинетическом режиме.

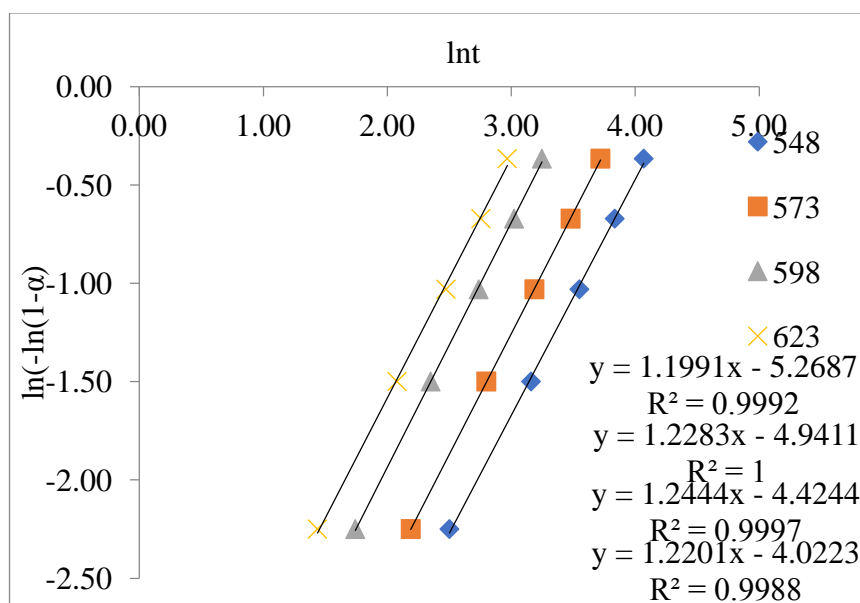


Рисунок 2.10 – Зависимость  $\ln(-\ln(1-\alpha)) - \ln t$  для извлечения алюминия при сплавлении золы уноса с каустической щелочью

### 2.2.1 Кинетика взаимодействия с каустической щелочью гидроксидов алюминия

Для исследования кинетики взаимодействия с каустической щелочью основных минералов боксита – гидроксидов алюминия, были проведены эксперименты по спеканию синтезированного гидротермально бемита. Для этого производственный гипсит Уральского алюминиевого завода подвергался выдержке в воде в автоклаве при температуре 260 °С и отношении Ж:Т 4 к 1 в течение 1 ч.

Полученный бемит подвергался сплавлению с каустической щелочью при различных температурах и продолжительности (рисунок 2.11). Фиксированными параметрами являлись: массовое отношение гидроксид натрия к бемиту 1,1 к 1, влажность полученной смеси 10 %, продолжительность выщелачивания спека водой 30 мин при 90 °С при отношении Ж:Т 5 к 1.

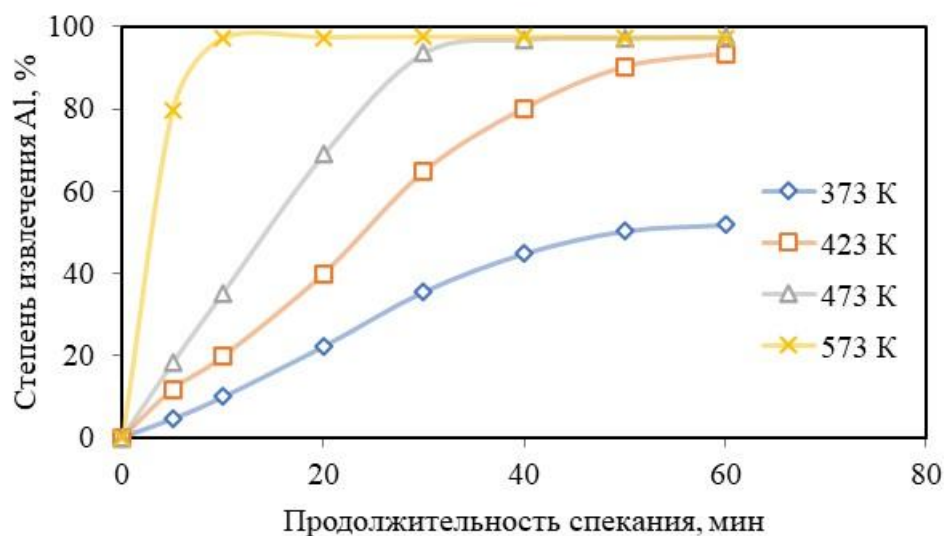


Рисунок 2.11 – Кинетические кривые извлечения алюминия при сплавлении бемита с каустической щелочью

По кинетическим кривым на рисунке 2.11 видно, что практически полное растворение бемита наблюдается уже при 150 °С после 1 ч спекания. В автоклаве в обратном растворе температура необходимая для полного растворения бемита

составляет 180 °С. Таким образом, использование твердой щелочи, а не раствора, позволяет проводить процесс более интенсивно. Для обработки полученных кинетических кривых и нахождения кажущейся энергии активации был использован аналогичный разделу 2.2.1 метод построения полиномов, нахождения продолжительности необходимой для достижения определённой степени растворения бемита и последующего построения графиков в координатах  $\ln(-\ln(1-\alpha))-\ln t$ .

Вначале для каждой температуры были определены полиномы третьей степени, обладающие высоким уровнем адекватности, так как их коэффициент детерминации составлял более 0,99, за исключением температуры 473 К (таблица 2.9).

Таблица 2.9 – Полиномы зависимости степени извлечения алюминия из бемита от температуры сплавления

Т, К	Полином	R <sup>2</sup>
373	$y = -0.0003x^3 + 0.0196x^2 + 0.8563x$	0,999
423	$y = -0.0004x^3 + 0.0216x^2 + 1.8406x$	0,983
473	$y = 0.0036x^3 - 0.3858x^2 + 12.018x$	0,840
573	$y = 8E-05x^3 - 0.0521x^2 + 4.4174x$	0,994

При помощи полученных полиномов были определены продолжительности спекания необходимые для достижения степени извлечения алюминия при выщелачивании спека водой от 10 до 50 % при различных температурах (таблица 2.10).

Для нахождения коэффициента  $n$  был определен наклон прямых, построенных через точки в координатах  $\ln(-\ln(1-\alpha))$  от  $\ln t$ . Для этого данные, представленными в таблице 2.10 были преобразованы в координаты точек (таблица 2.11).

Таблица 2.10 – Продолжительность спекания, необходимая для достижения определенной степени извлечения алюминия

$\alpha$	t (373)	t (423)	t (473)	t (573)
10,00	9,8	5,16	2,33	0,86
20,00	18,0	9,92	4,80	1,76
30,00	25,8	14,50	7,44	2,73
40,00	34,01	18,99	10,28	3,77
50,00	43,92	23,51	13,39	4,89

Таблица 2.11 – Результаты обработки данных таблицы 2.10 в соответствии с уравнениями 2.7 и 2.8

$\alpha, \%$	y	x (548)	x (573)	x (598)	x (623)
10,00	-2,25	2,282	1,641	0,846	-0,151
20,00	-1,50	2,890	2,295	1,569	0,565
30,00	-1,03	3,250	2,674	2,007	1,004
40,00	-0,67	3,527	2,944	2,330	1,327
50,00	-0,37	3,782	3,157	2,595	1,587

По полученным данным построены точки в системе координат  $\ln(-\ln(1 - \alpha) - \ln t$ , через которые проведены прямые (рисунок 2.12).

Как видно по результатам, представленным на рисунке 2.12, значение коэффициента n для всех изученных степеней вскрытия бемита составило более 1, что говорит о протекании процесса также в кинетическом режиме.

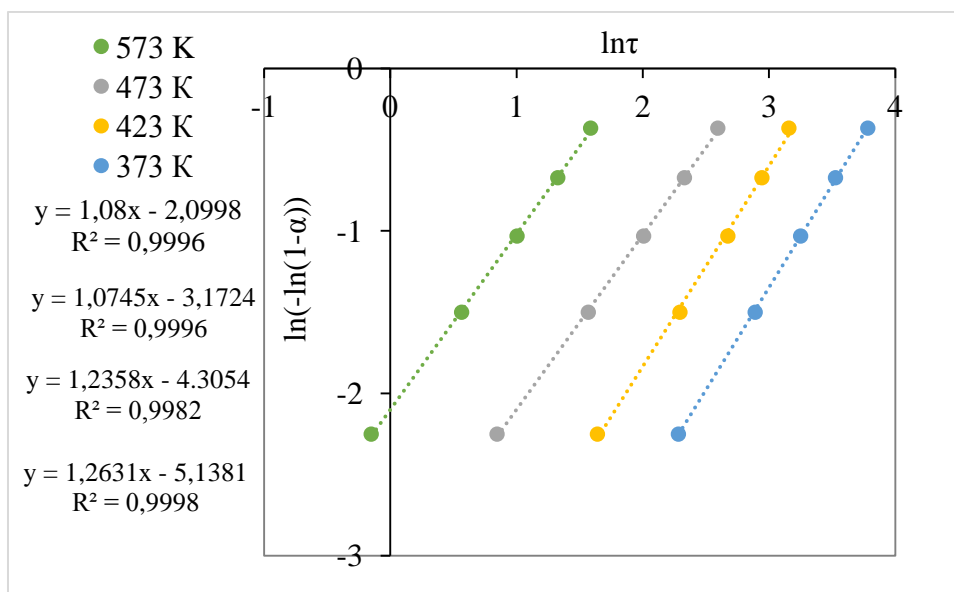


Рисунок 2.12 – Зависимость  $\ln(-\ln(1-\alpha)) - \ln t$  для извлечения алюминия при сплавлении бемита с каустической щелочью

## 2.3 Исследование свойств твердых остатков и фазовых превращений гематита при спекании с каустической щелочью

### 2.3.1 Получение образцов для исследования

Лабораторные исследования проводились с химически чистым  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и химически чистым  $\text{NaOH}$ . Выщелачивание и промывка проводились в дистиллированной воде.

Для экспериментов была выбрана следующая методика: навеска  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в количестве 10 грамм, смешивалась с навеской  $\text{NaOH}$  в количестве 10 грамм, добавлялось 10 мл дистиллированной воды. Затем смесь спекалась с выдержкой при заданной температуре в течение 60 минут. Эксперименты проводились при температурах 300, 500, 700 °С с охлаждением вместе с печью. В дальнейшем полученная после спекания навеска выщелачивалась в дистилляте, твёрдая фаза отделялась на вакуумной установке с помощью воронки Бюхнера при давлении в колбе Бунзена -0,8 атм с шестикратной промывкой горячей дистиллированной водой.

По данной работе было проведено три эксперимента:

1. Спекание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с  $\text{NaOH}$  в соотношении 1:1 при 300 °С; выщелачивание и промывка; сушка при 110 °С, 120 мин с последующим выщелачиванием в дистилляте при температуре 80 °С в течение 3 часов.

2. Спекание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с  $\text{NaOH}$  в соотношении 1:1 при 500 °С охлаждении с печью до 300 °С; выщелачивание и промывка; сушка при 110 °С, 120 мин с последующим выщелачиванием в дистилляте при температуре 80 °С в течение 3 часов.

3. Спекание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с  $\text{NaOH}$  в соотношении 1:1 при 700 °С; выщелачивание и промывка; сушка при 110 °С, 120 мин с последующим выщелачиванием в дистилляте при температуре 80 °С в течение 3 часов.

В результате получены три высушенных при 110 °С навески шлама **1** – 11,7 грамм, **2** – 11,2 грамм, **3** – 11,2 грамм, С каждым из образцов провели следующие физико-химические исследования: электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, БЭТ и дифференциальный термический анализ.

### **2.3.2 Электронная микроскопия**

*Образец – 300*

Для проведения анализа образец не подвергался специальной обработке, был помещен на подложку, покрытую углеродной пленкой. Условия съемки 15 кV, SEI, BES, рабочее состояние 15 мм.

На рисунке 2.13 показан рентгеновский микрозондовый анализ с дисперсией по энергиям (15 keV, ZAFstandardless).

Соотношение металлических фаз и кислорода показаны в таблице 2.12. (предел детектирования при обычных энергиях (5–20 кВ) равен ~0.5 ат. %, ошибка измерения концентрации  $\pm 2\%$ )

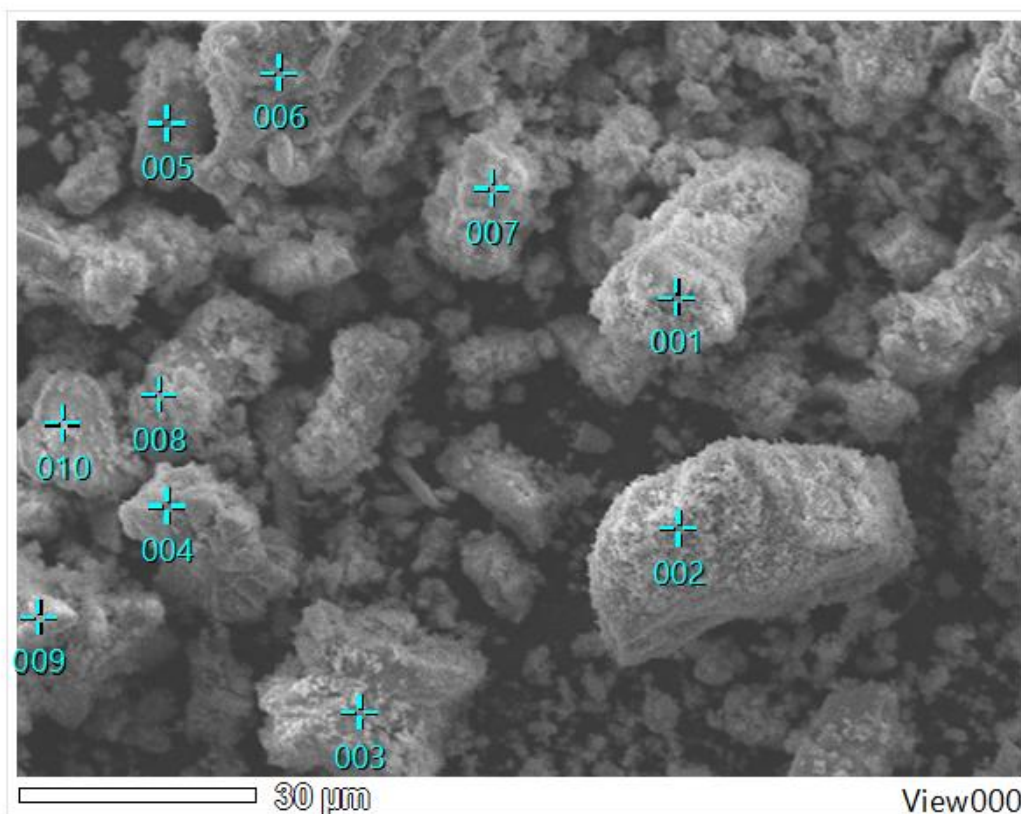


Рисунок 2.13 – Микрофотография частиц образца 300 с указанием точек взятия спектров

Таблица 2.12 – Средние значения содержания элементов в частице образца 300

O	Na	Fe	Al
16,5915	1,1316	82,2768	66,1664
11,0802	1,6064	87,3134	
8,7908	0,7485	90,4607	
12,9235	1,1279	85,9485	
0,734	0,0294	99,2367	
13,0139	0,9809	86,0052	
15,0017	1,3581	83,6401	
10,6893	0,7631	88,5476	
8,4231	0,4551	91,1218	
31,0117	0,1378	2,6891	
Средние значения			
12,82597	0,83388	79,72399	

На рисунках 2.14-2.16 показаны характерные виды спектров для образца 300.

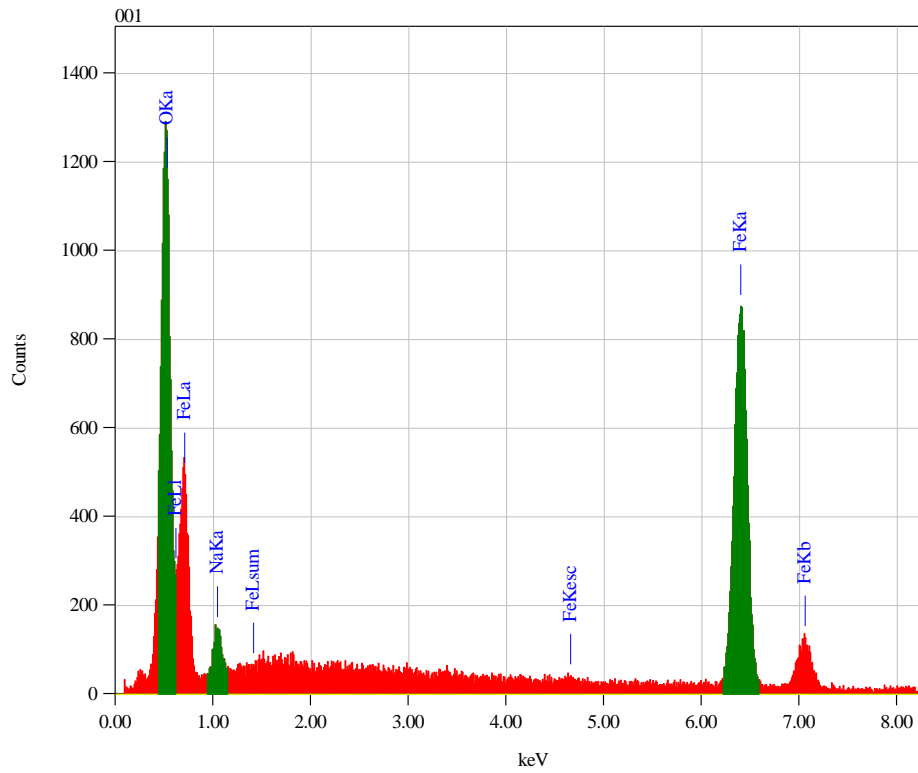


Рисунок 2.14 – Содержание элементов в частице образца для точек 001–002 и др.

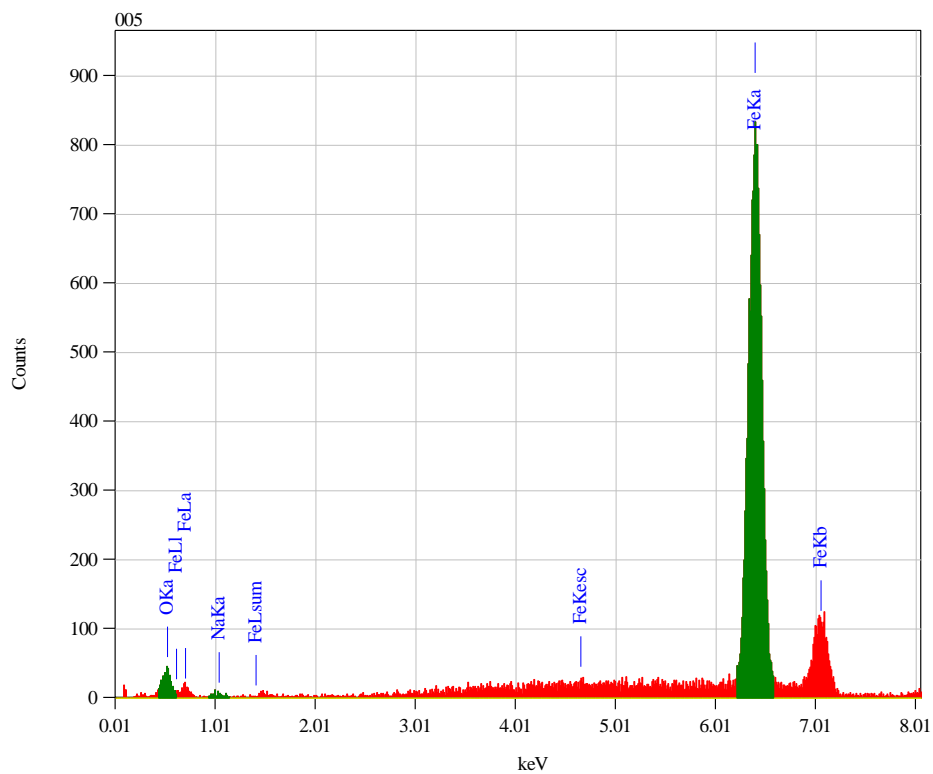


Рисунок 2.15 – Содержание элементов в частице образца для точек 005



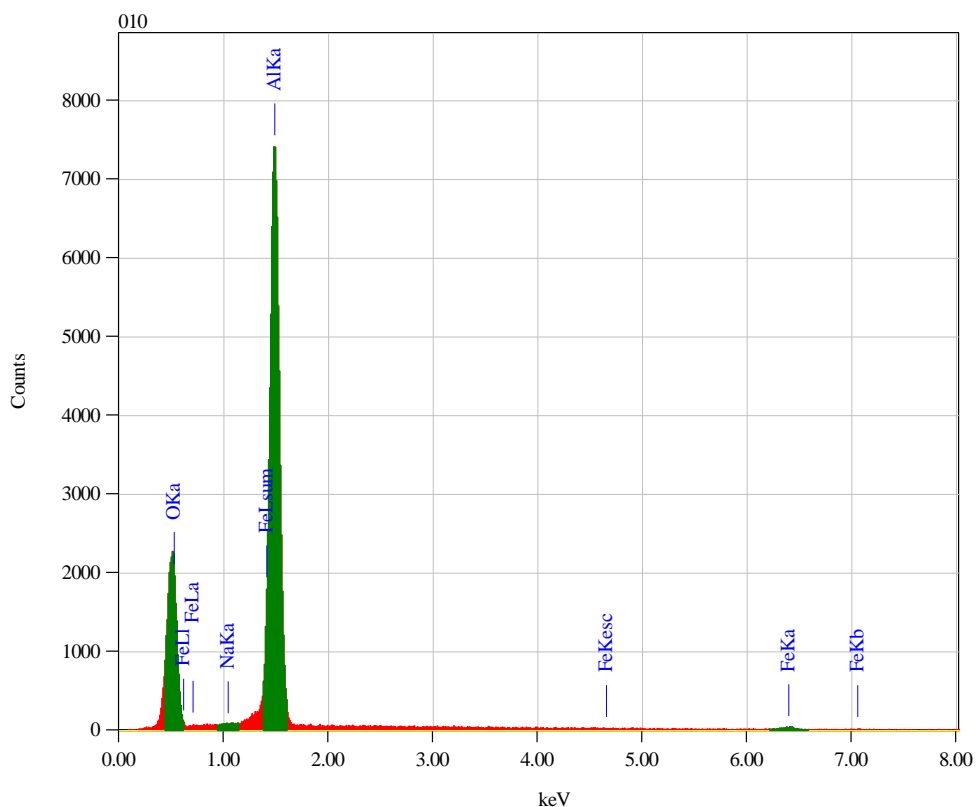


Рисунок 2.16 – Содержание элементов в частице образца для точек 010

На рисунке 2.17 показаны микрофотографии образца 300 с увеличением а) 500, б) 1500, в) 2500, г) 3000, д) 5000, е) 10х для определения морфологии и размера частиц.

На рисунке 2.17 видно, что частицы образца 300 представляют собой агломераты частиц размером менее 1 мкм (рисунок 2.17е), однако также крупные частицы (рисунок 2.17г), которые, по-видимому, являются непрореагировавшим гематитом.

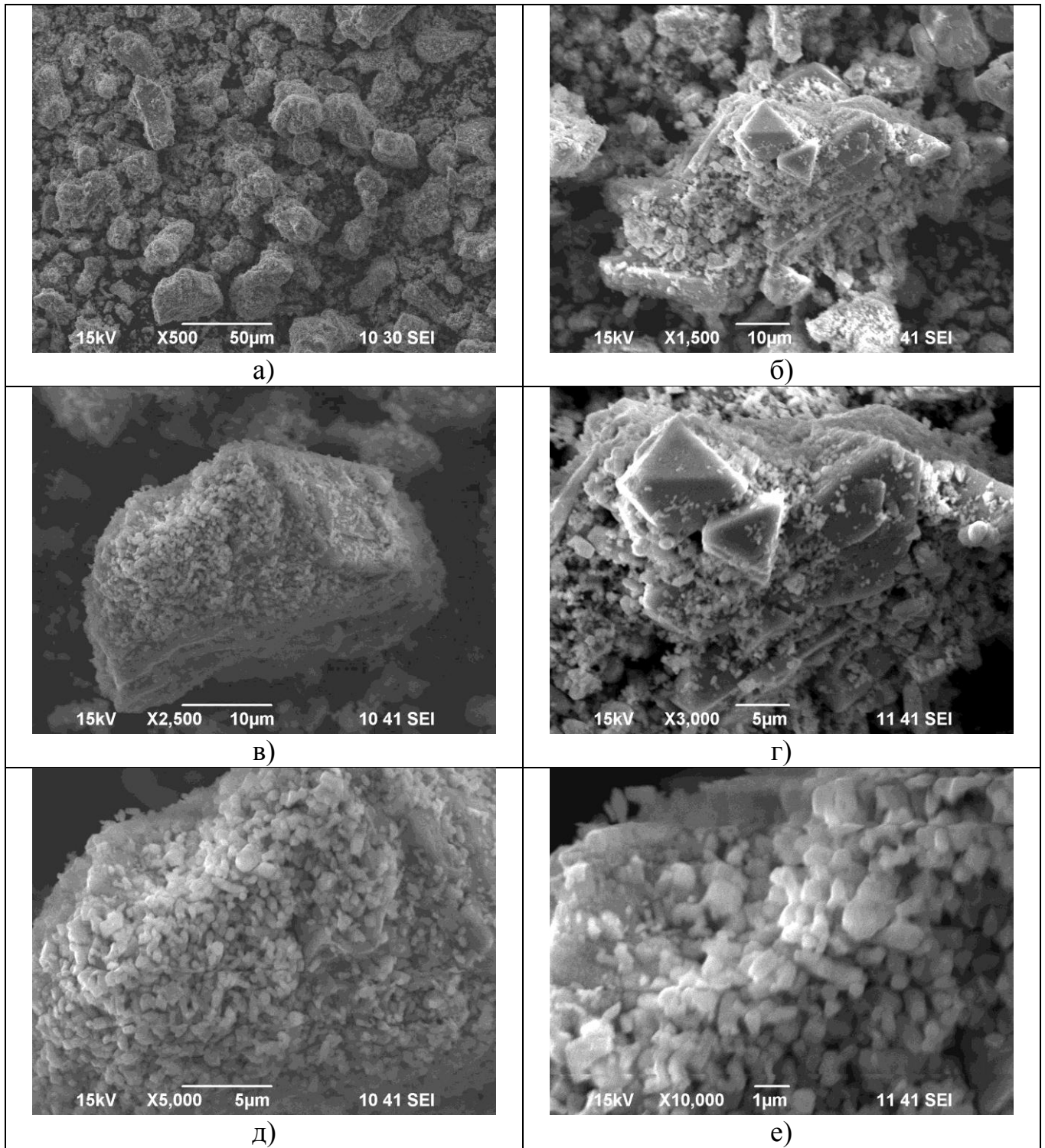


Рисунок 2.17 – Микрофотографии образца 300 с увеличением а) 500, б) 1500, в) 2500, г) 3000, д) 5000, е) 10x

*Образец – 500*

Для проведения анализа образец не подвергался специальной обработке, был помещен на подложку, покрытую углеродной пленкой. Условия съемки 15 кV, SEI, BES, рабочее состояние 15 мм.

На рисунке 2.18 показан рентгеновский микрозондовый анализ с дисперсией по энергиям для образца 500 (15 кеV, ZAFstandardless).

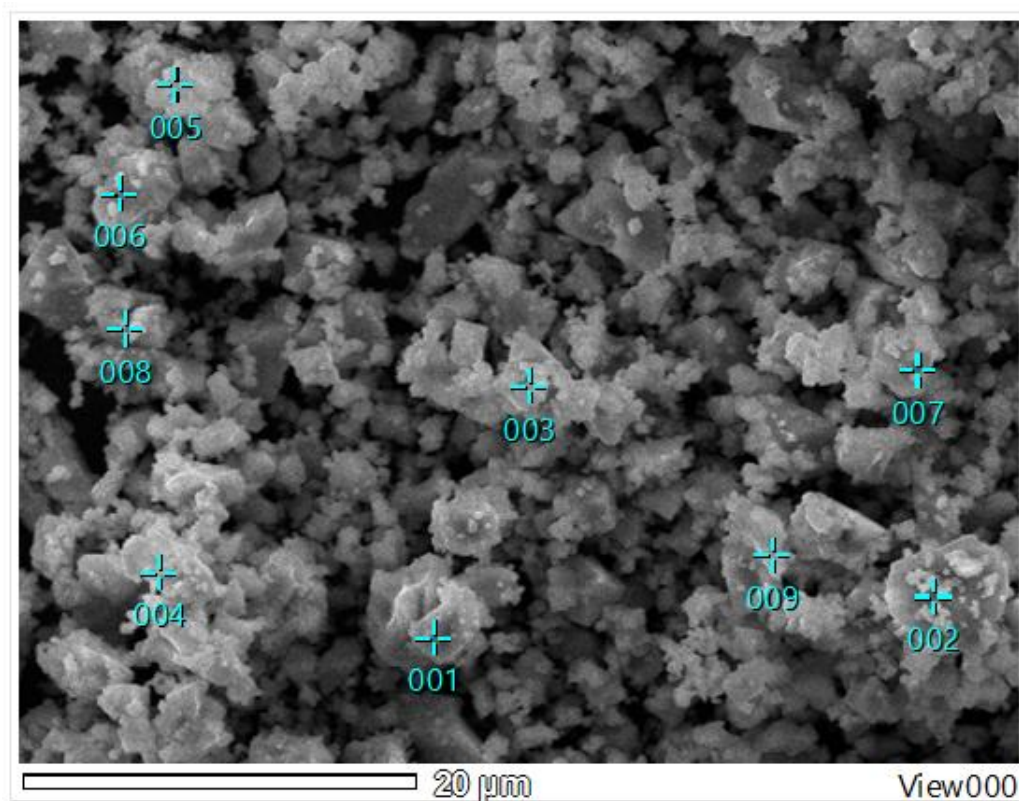


Рисунок 2.18 – Микрофотографии частиц образца 500 с указанием мест взятия спектров

Соотношение металлических фаз и кислорода (предел детектирования при обычных энергиях (5–20 кВ) равен ~0.5 ат. %, ошибка измерения концентрации  $\pm 2\%$ ) для образца 500 показаны в таблице 2.13.

Характерные виды спектров для образца 500 показаны на рисунках 2.19 и 2.20.

Таблица 2.13 – Средние значения по содержанию элементов в частице образца 500

O	Na	Fe	Al
6,809	0,3634	92,8276	
13,5664	0,9523	85,4813	
12,3427	1,0041	86,6533	
11,4017	0,7447	87,8536	
16,4997	1,5473	81,953	
3,4181	0,1939	96,3879	
11,0829	0,4732	88,444	
7,7808	0,3712	91,848	
15,1044	1,6962	83,1994	
Средние значения			
0,88952	0,816256	88,29423	

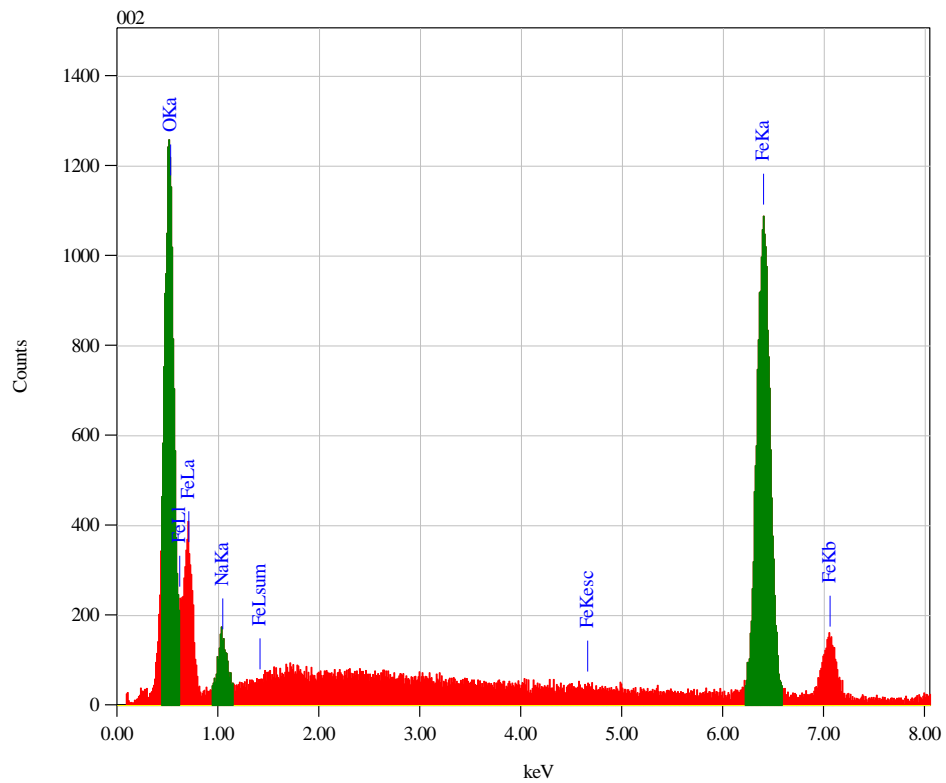


Рисунок 2.19 – Содержание элементов в частице образца для точек 002–004

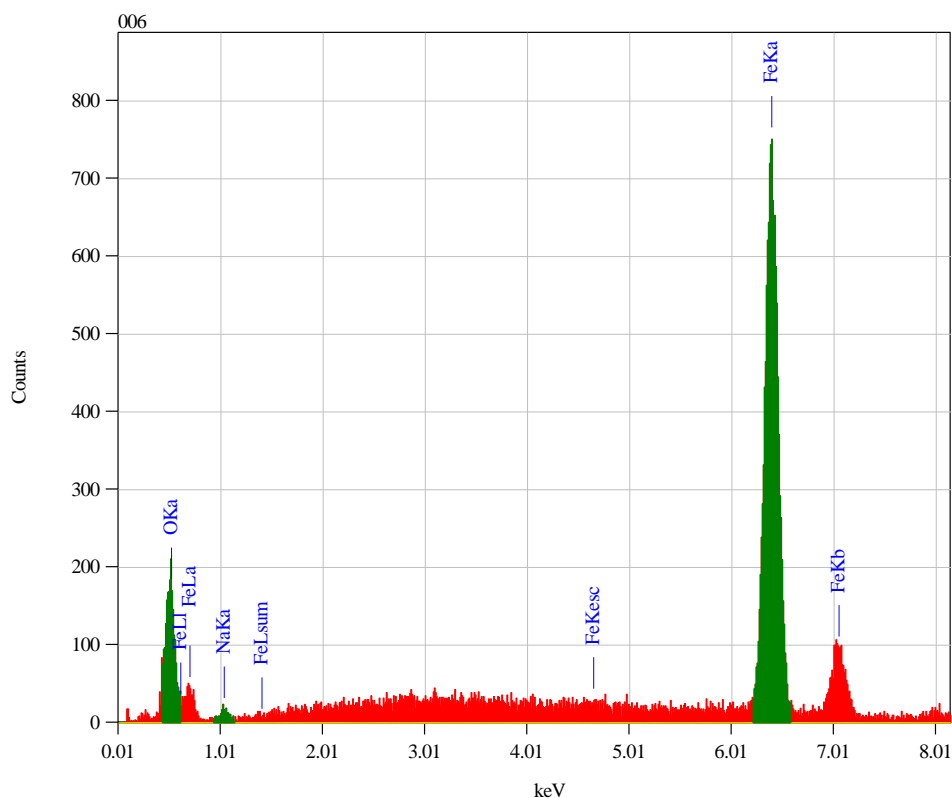


Рисунок 2.20 – Содержание элементов в частице образца для точек 006

Микрофотографии поверхности образца 500 с увеличением а) 500, б) 1000, в)2500, г)5000 и д)10х показаны на рисунке 2.21.

Очевидно, что частицы образца 500 являются более крупными от 1 до 10 мкм, но при этом уже не наблюдаются крупные частицы гематита. Сами частицы являются более окристаллизованными.

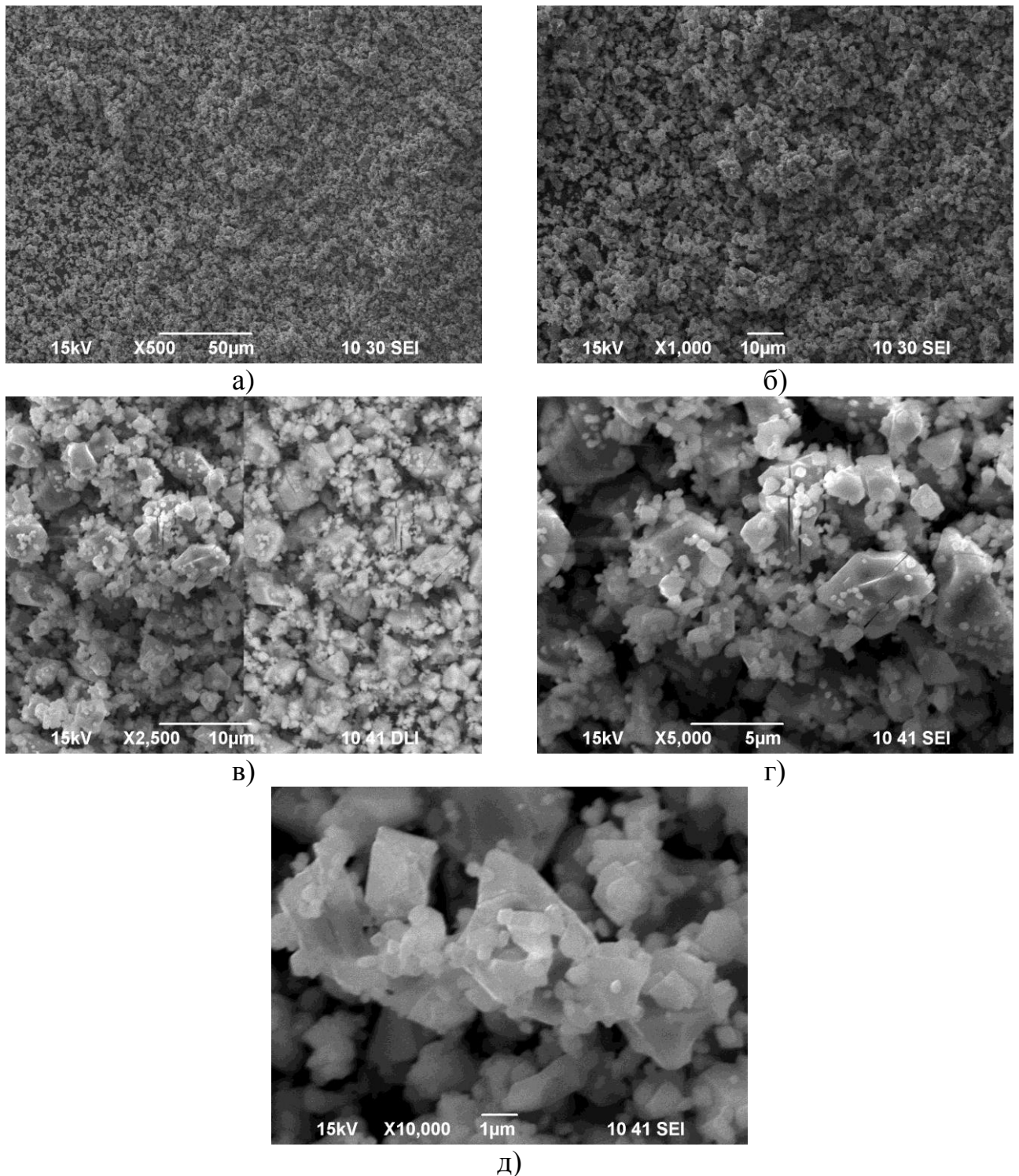


Рисунок 2.21 – Микрофотографии образца 500 с увеличением а) 500, б) 1000, в) 2500, г) 5000 и д) 10х

*Образец – 700*

Для проведения анализа образец не подвергался специальной обработке, был помещен на подложку, покрытую углеродной пленкой. Условия съемки 15 кV, SEI, BES, рабочее состояние 15 мм.

На рисунке 2.22 показан рентгеновский микрозондовый анализ с дисперсией по энергиям (15 кеV, ZAFstandardless) образца 700.

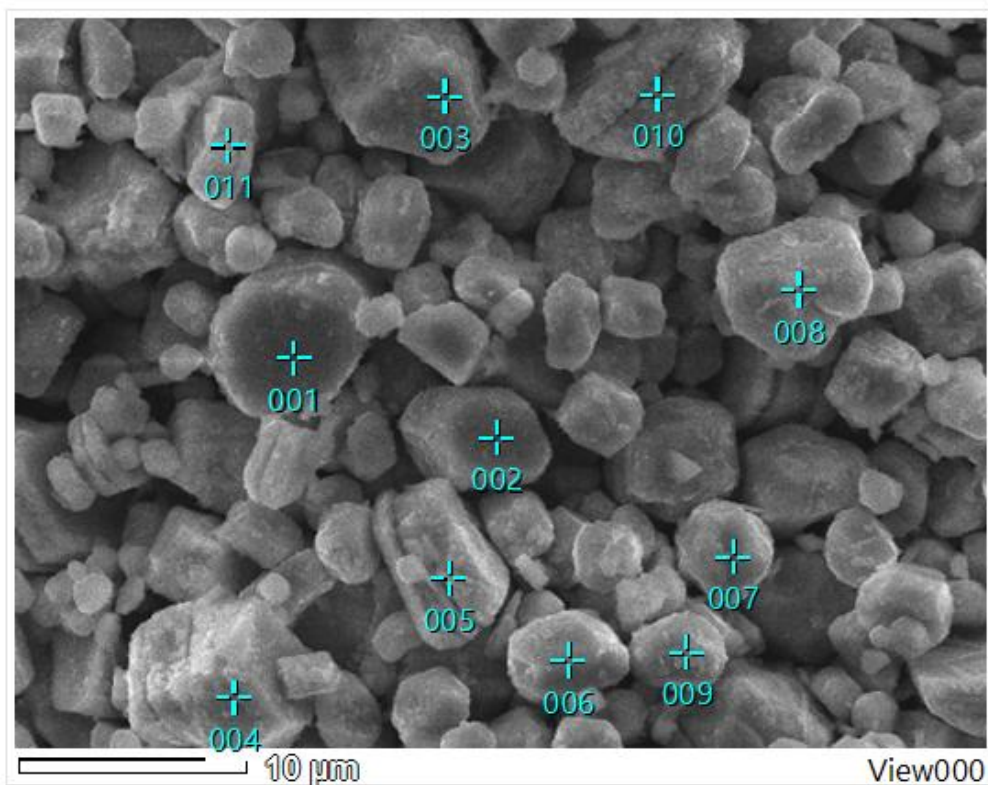


Рисунок 2.22 – Микрофотография поверхности частицы образца 700 с указанием точек взятия спектров

Соотношение металлических фаз и кислорода (предел детектирования при обычных энергиях (5–20 кВ) равен ~0.5 ат. %, ошибка измерения концентрации  $\pm 2\%$ ) в образце 700 показаны в таблице 2.14.

Таблица 2.14 – Средние значения по содержанию элементов в частице образца 700

O	Na	Fe
10,7596	0,678	88,5624
17,5206	1,7376	80,7418
10,0928	2,0475	87,8598
7,25	0,6257	92,1243
12,1787	1,7111	86,1102
14,751	1,1416	84,1074
17,0207	1,8009	81,1784
14,0195	1,8968	84,0837
13,0264	1,6888	85,2848
14,6177	1,9194	83,4628
10,0706	1,4625	88,4669
Средние значения		
12,84615	1,519082	85,63477

Характерный вид спектров для образца 700 показан на рисунке 2.23.



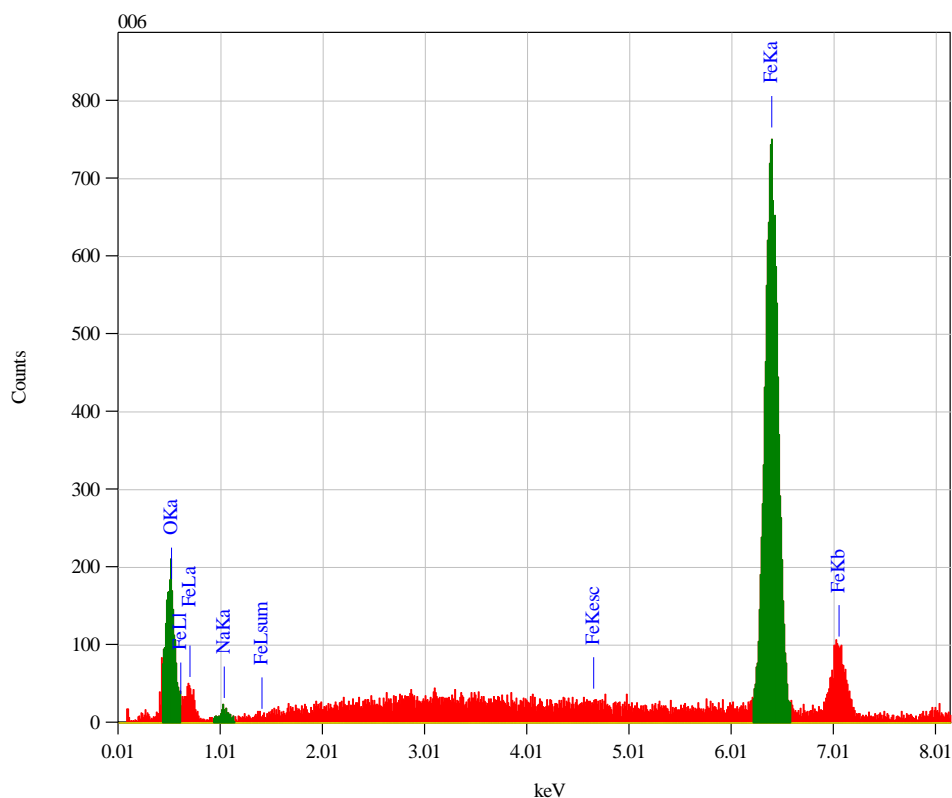
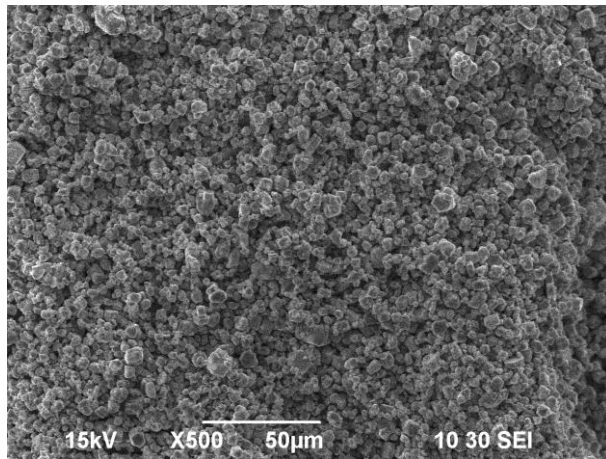


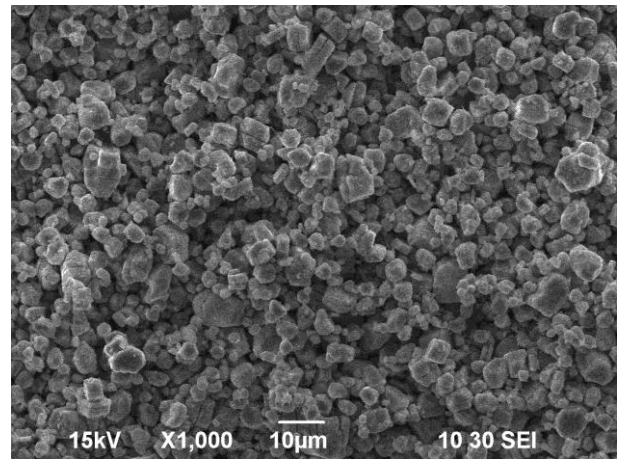
Рисунок 2.23– Содержание элементов в частице образца 700 для точек 001-010.

Микрофотографии образца 700 с увеличением а) 500, б) 1000, в) 2500, г) 3000, д) 5000 и е) 10х для определения поверхности структуры и размера частиц показаны на рисунке 2.23.

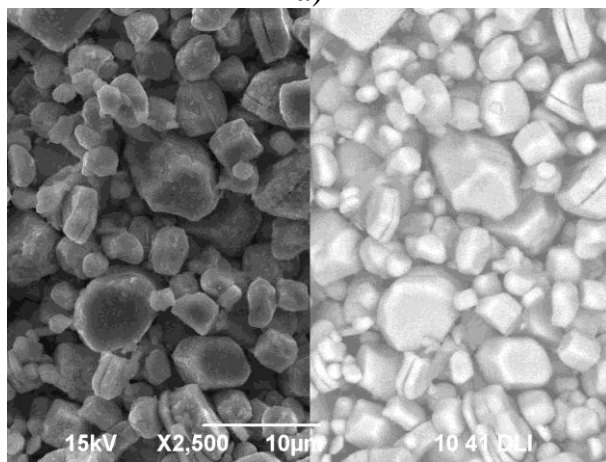
Частицы образца, полученного при 700 °С являются наиболее крупными из трех. Средний размер частиц составляет от 2 до 10 мкм, при этом изменяется и морфология частиц с неправильной формы на призматическую с гладкой поверхностью, что, по-видимому, связано с образованием после выщелачивания спека новой фазы железа. При этом гладкая поверхность частиц и крупный размер могут говорить о снижении удельной площади образцов.



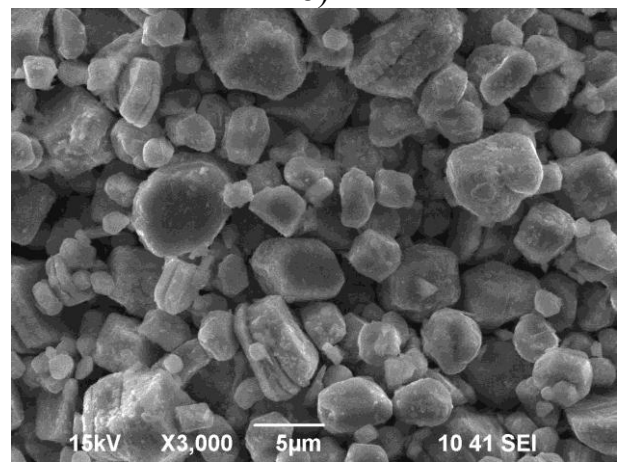
а)



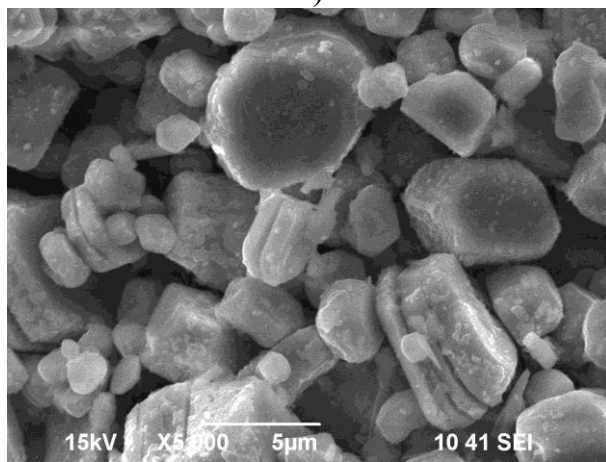
б)



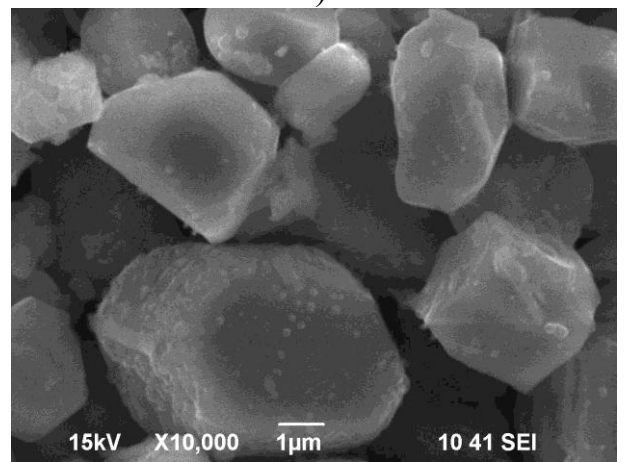
в)



г)



д)



е)

Рисунок 2.24 – Микрофотографии образца 700 с увеличением а) 500, б) 1000, в) 2500, г) 3000, д) 5000 и е) 10х

### 2.3.3 Рентгенофазовый анализ

На рисунках 2.25-2.27 показаны рентгенограммы образцов, полученных при 300, 500 и 700 °С, соответственно.

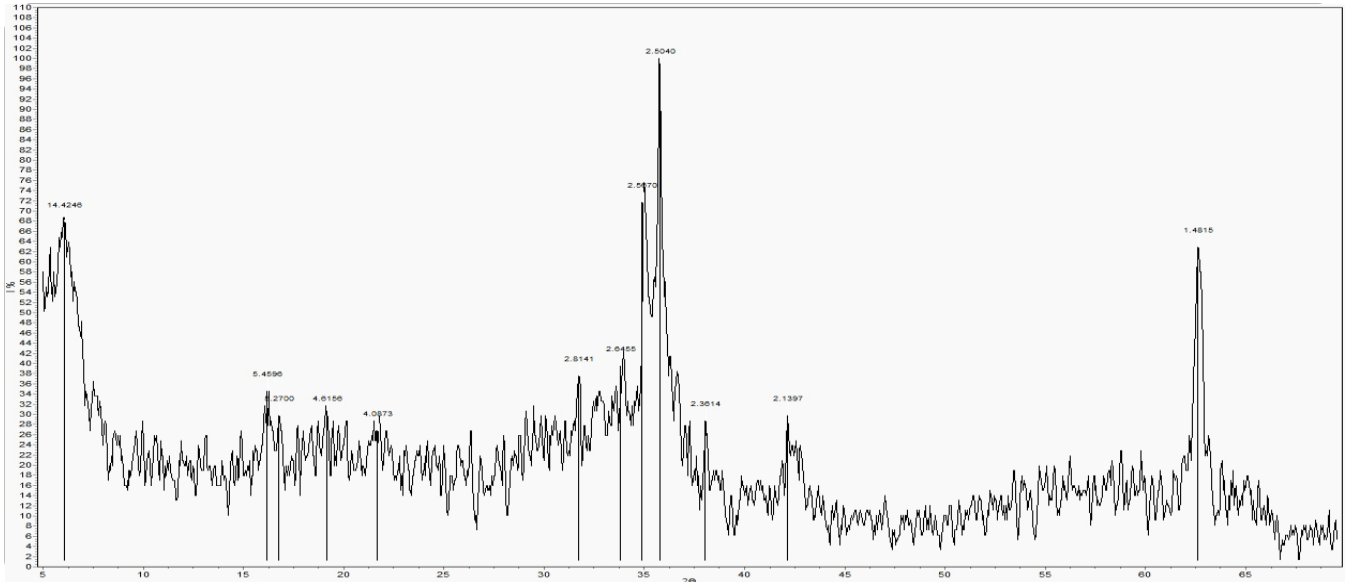


Рисунок 2.25 – Рентгенофазовый анализ образца 300

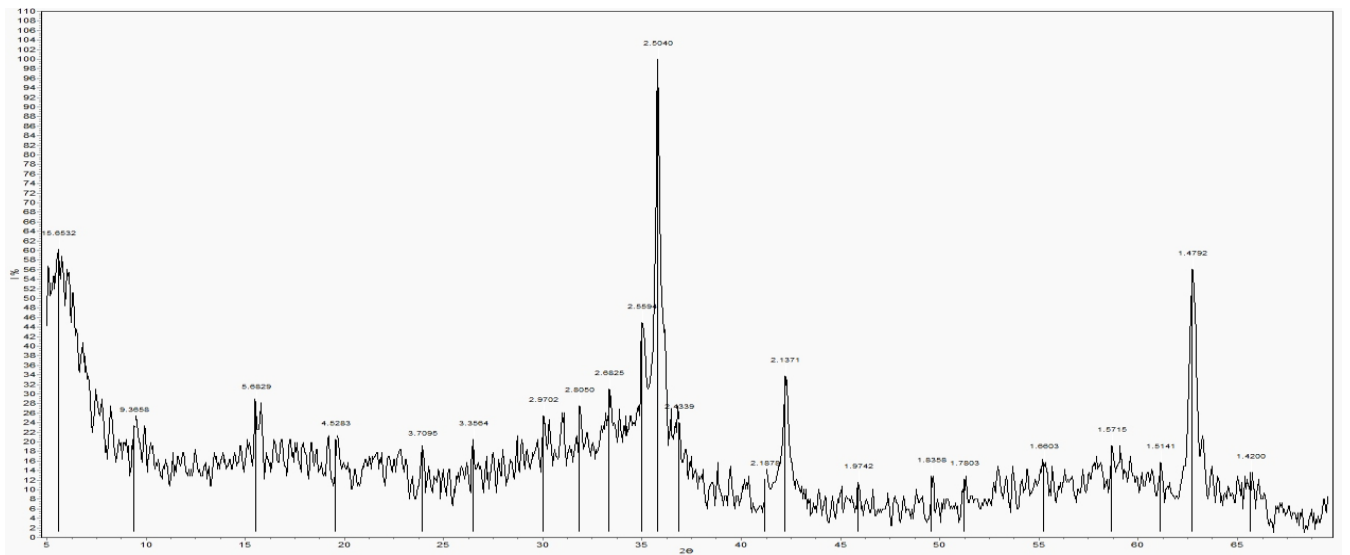


Рисунок 2.26 – Рентгенофазовый анализ образца 500

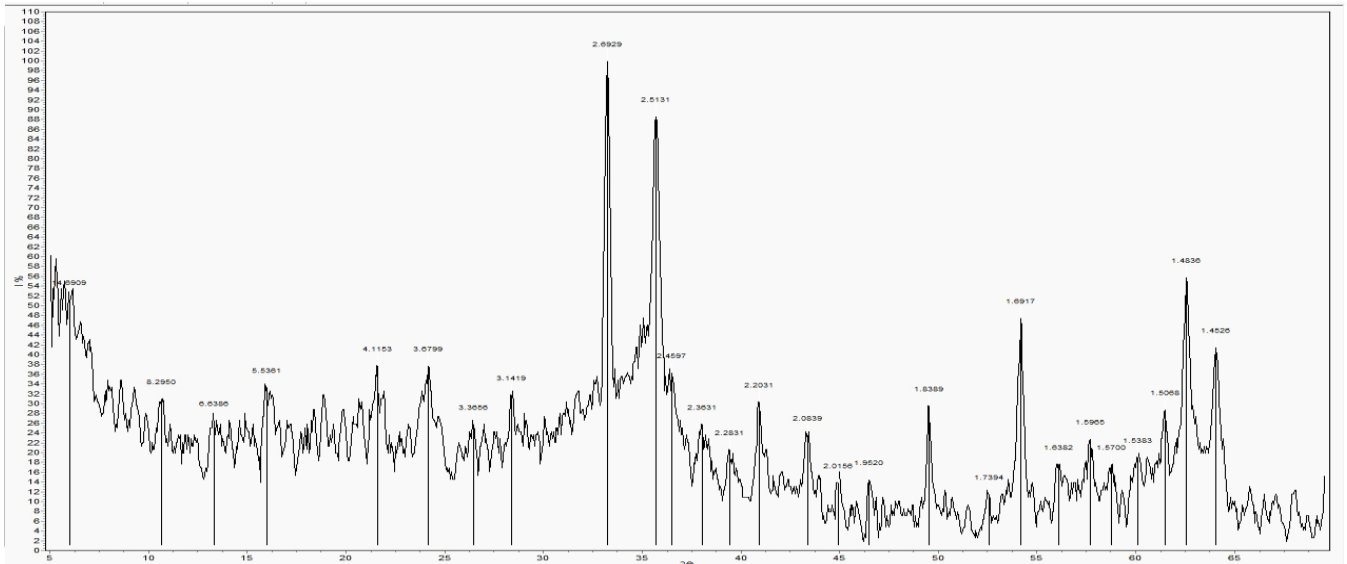


Рисунок 2.27 – Рентгенофазовый анализ образца 700

Изучая рентгенограммы образцов 300, 500, 700, можно достоверно утверждать наличие трех основных фаз  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Так, дифракционная картина образца 300 отображает развитие  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  по зерну  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на что указывают межплоскостные отражения  $1,4815\text{\AA}$  и  $5,6829\text{\AA}$ , что также подтверждается данными электронной микроскопии. Образец 500 отображает сильно выраженную фазу маггемита, на что указывают три основных отражения  $1,474$ ,  $1,606$ ,  $1,708\text{\AA}$ . Образец 700 соответствует фазовому составу  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

### 2.3.4 Термогравиметрия

На рисунках 2.28-2.29 показаны результаты термогравиметрического анализа (ТГ) для образцов, полученных при 500 и 700 °С , соответственно.



Рисунок 2.28 – ТГ образца 500



Рисунок 2.29 – ТГ образца 700

Анализ термограмм образцов 500 и 700 показывает, что на рисунке 2.28 термогравиметрическая кривая отображает наличие различного рода эффектов подтверждающих наличие химического соединения в фазе маггемита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Так, на кривой нагревания имеют место быть два эффекта, первый экзотермический в районе температур 680-720 °С, соответствующий переходу в гематит, второй эндотермический 720-780 °С соответствующий инверсии  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>→ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Кривая нагревания, показанная на рисунке 2.29 свидетельствует о наличии двух эффектов: первого эндотермического 600-800 °С удаления химически связанной влаги, второго экзотермического, соответствующего фазовому переходу в гематит  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 2.3.5 Определение удельной площади поверхности

В таблице 2.15 и на рисунках 2.30-2.35 показаны результаты исследования образцов 300, 500 и 700 методом БЭТ (Брунауэра–Эммета–Теллера).

Таблица 2.15 – Результаты определения удельной поверхности образцов 300, 500 и 700

Параметр	Образец		
	300	500	700
Площадь поверхности (м <sup>2</sup> /г)	62,651	6,396	1,982
Микропористость (м <sup>2</sup> /г)	0,106	0,342	0,102
Масса исследуемого образца (г)	1,044	0,998	0,953

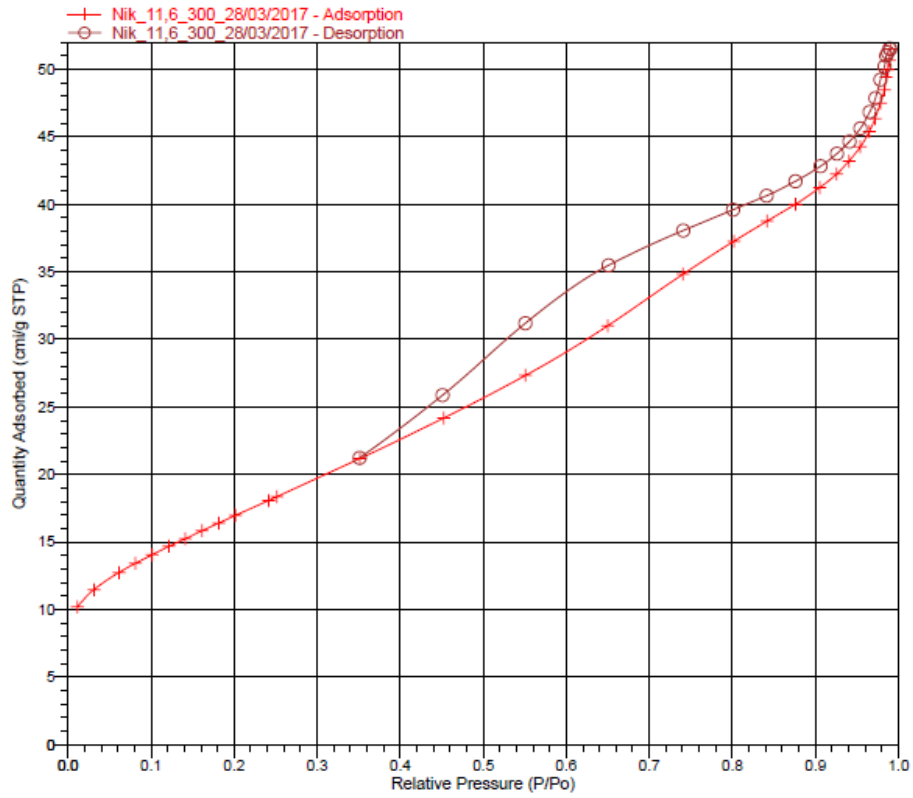


Рисунок 2.30 – Изотермический линейный график образца 300

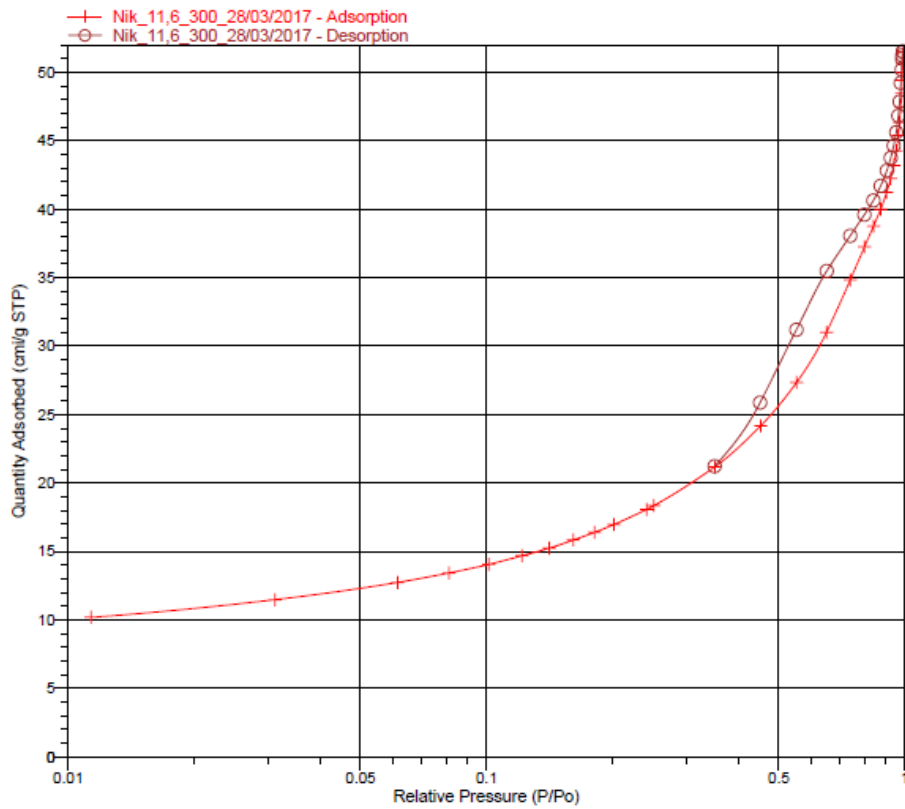


Рисунок 2.31 – Изотермический график образца 300

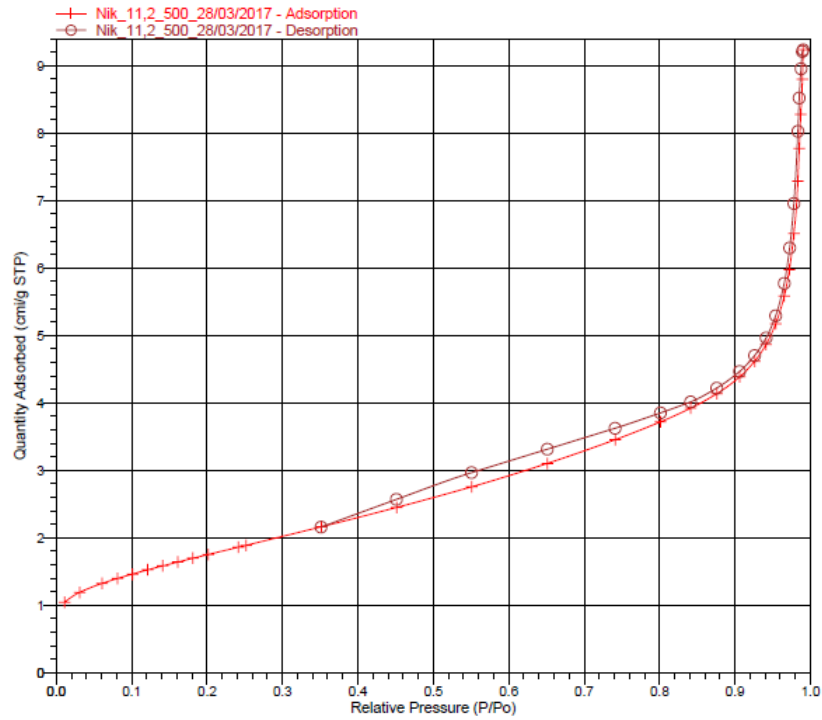


Рисунок 2.32 – Изотермический линейный график образца 500

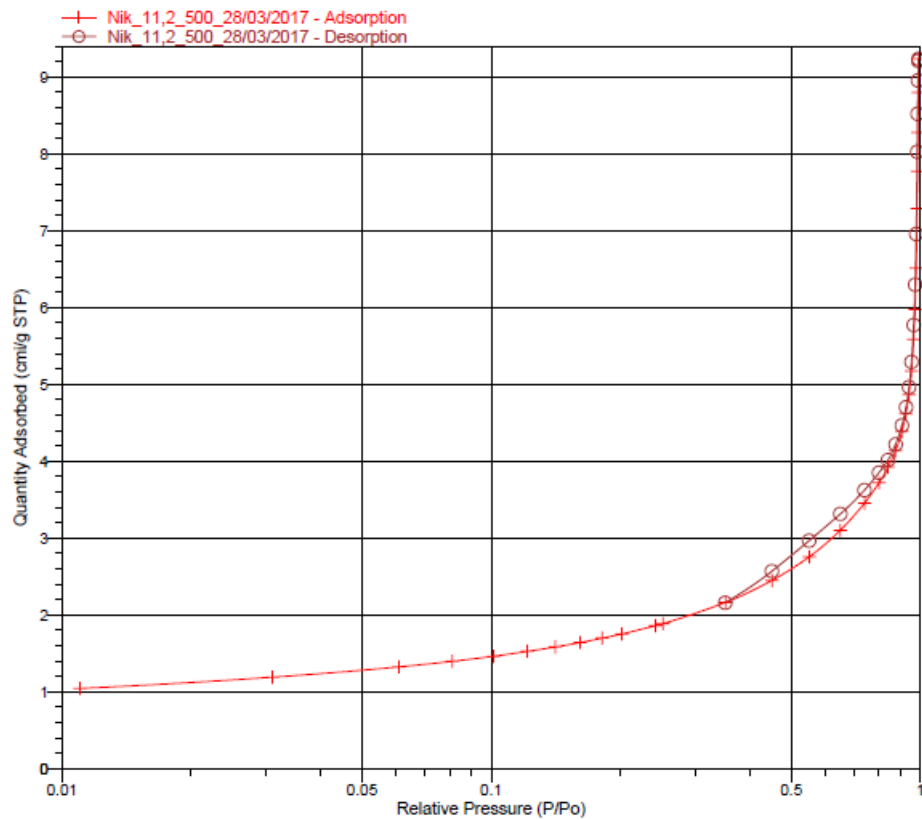


Рисунок 2.33 – Изотермический график образца 500



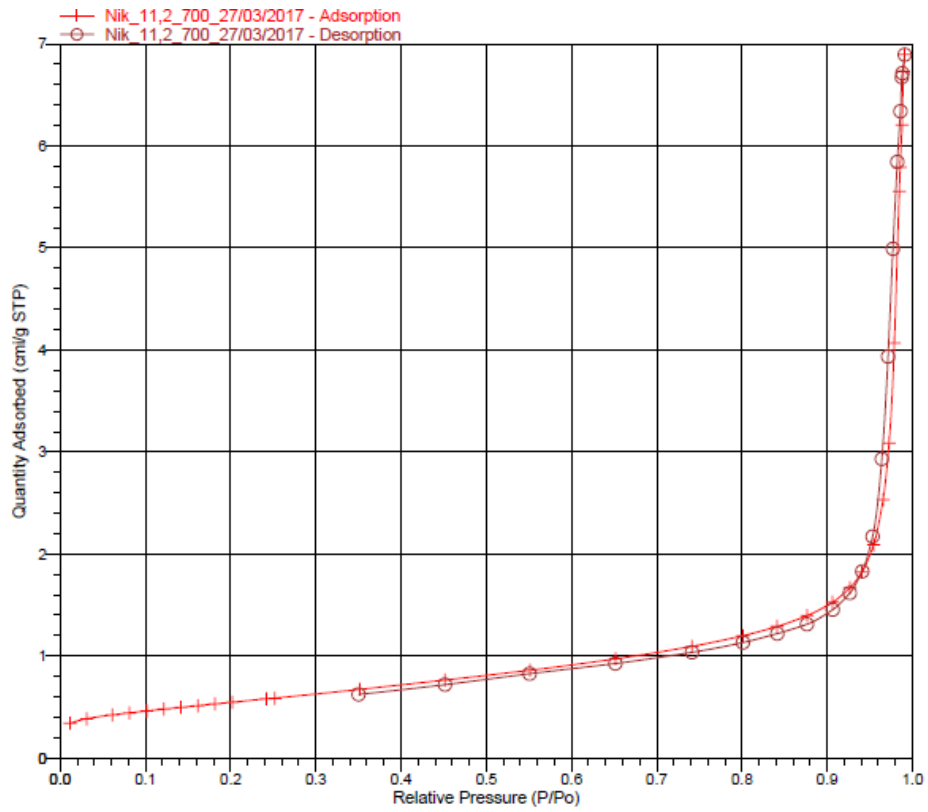


Рисунок 2.34 – Изотермический линейный график образца 700

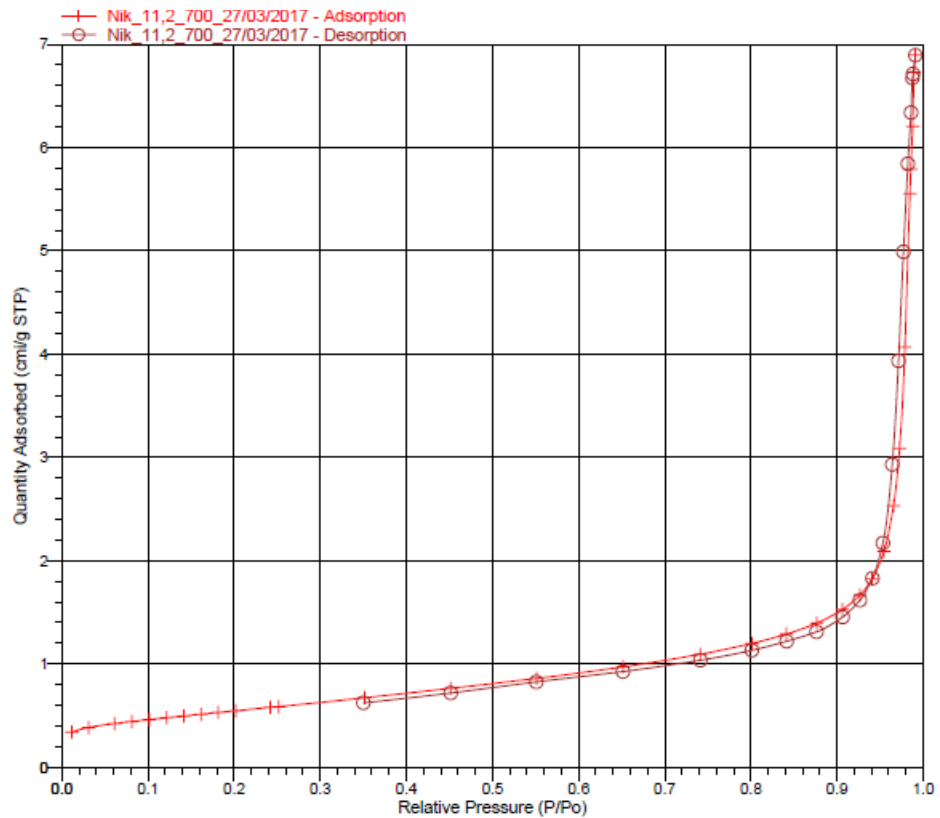


Рисунок 2.35 – Изотермический график образца 700

### 2.3.6 ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье

На рисунках 2.36-2.39 показаны ИК-спектрограммы образцов, полученных при спекании гематита с NaOH при различных температурах.

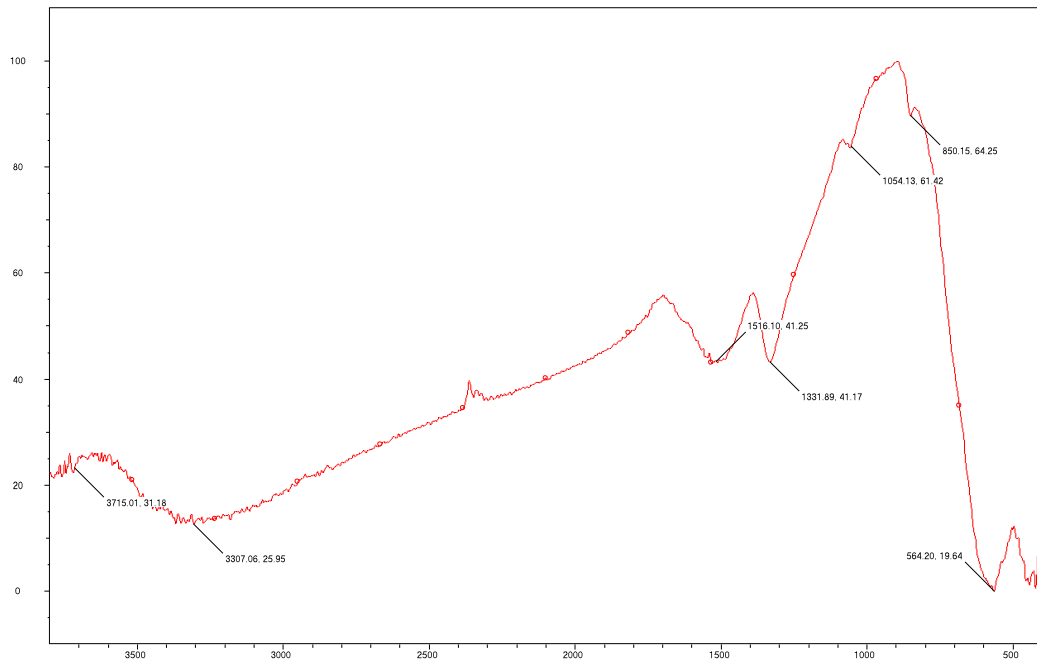


Рисунок 2.36 – Спектрограммы образцов спекания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с NaOH при 300 °С

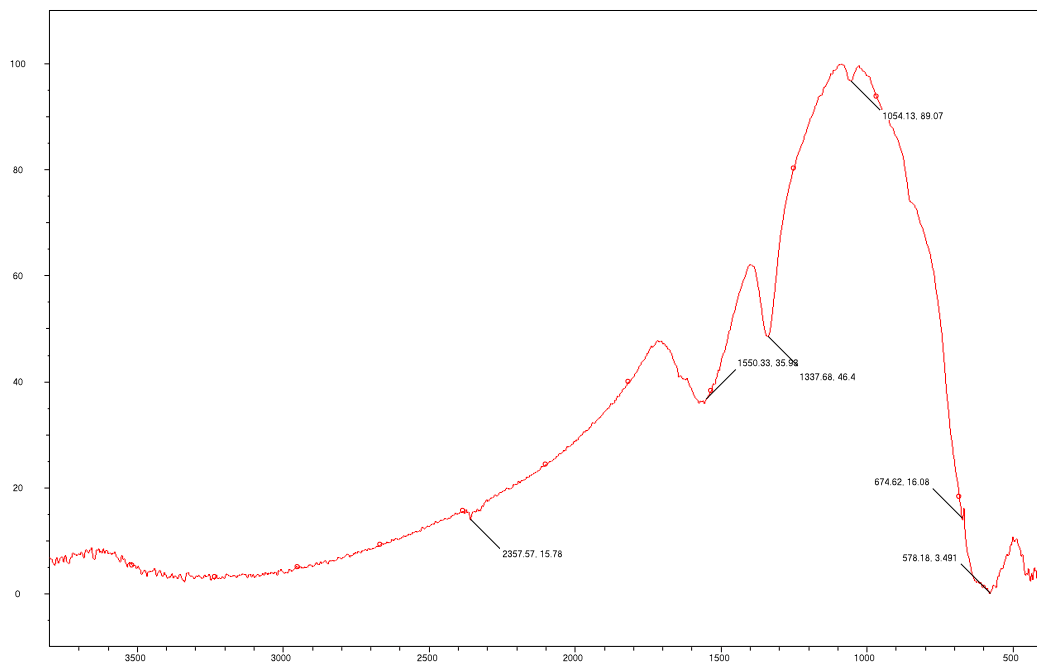


Рисунок 2.37 – Спектрограммы образцов спекания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с NaOH при 500 °С с последующим охлаждением при 300 °С

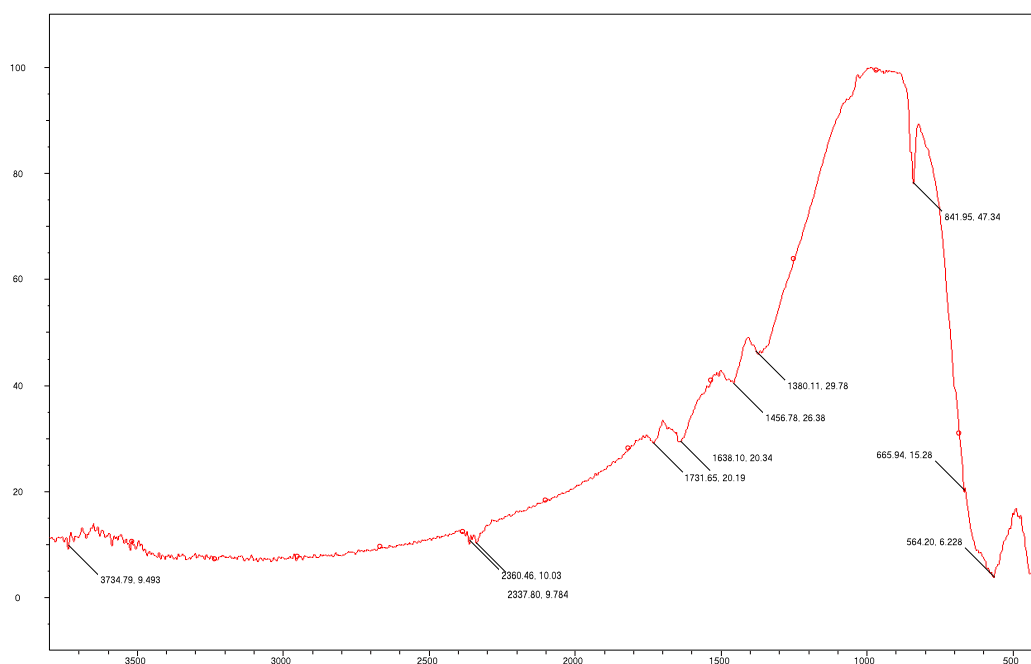


Рисунок 2.38 – Спектрограммы образцов спекания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с  $\text{NaOH}$  при  $700\text{ }^\circ\text{C}$

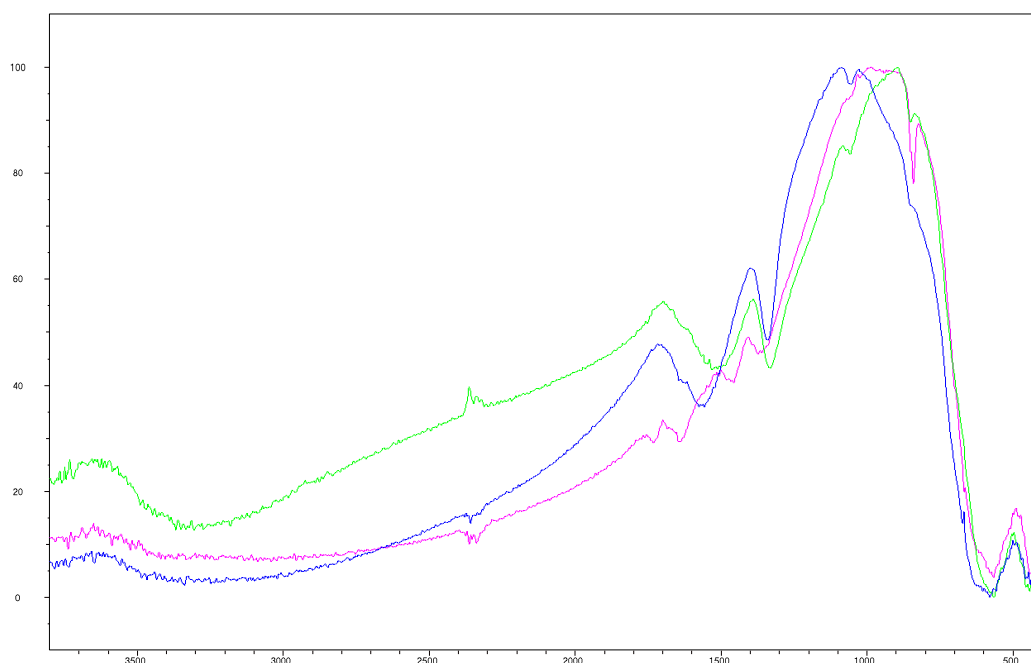


Рисунок 2.39 – Сравнение спектров трех экспериментов:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  спекание при  $300\text{ }^\circ\text{C}$  – зелёный, спекание при  $500\text{ }^\circ\text{C}$  охл. до  $300\text{ }^\circ\text{C}$  – синий, спекание при  $700\text{ }^\circ\text{C}$  – фиолетовый.

Интерпретация спектрограмм полученных образцов, подтверждает данные приведённых выше физико-химическими методами исследования. Так, в образце  $700$  наблюдается вырождение колебаний химических связей характерных для оксидной формы исходного сырья. В низкочастотной области наблюдается

появление четко выраженного максимума  $841,95 \text{ см}^{-1}$ , соответствующего деформационным колебаниям связи  $\delta\text{H-O-Fe}$ , характерной для гидроксидной формы химических соединений. На это также указывает вырождение диффузных полос поглощения в районе  $400\text{-}700\text{см}^{-1}$  валентных колебаний и образование четкого максимума  $564,29 \text{ см}^{-1}$   $\nu \text{ Fe-O-Fe}$ , подтверждающего появление в образце химически связанной воды. Данный эффект хорошо виден из графика сравнения спектрограмм. Также на это указывает вырождение полосы поглощения соответствующей деформационным колебаниям связи  $\delta\text{H-O-H}$  с максимумом  $1638,10 \text{ см}^{-1}$ , характерным для наличия в химическом соединении межплоскостной влаги. В образцах 300 и 500 наблюдается иная картина: происходит зарождение химических связей характерных для магнитных форм оксидов железа. Так, в образце 300 начинается формирование полосы поглощения характерной для деформационных колебаний связи  $\delta\text{O-Fe}$  с максимумом  $1054,13 \text{ см}^{-1}$ , что подтверждается появлением небольшой полосы валентных колебаний связи  $674,62 \text{ см}^{-1}$   $\nu \text{ Fe-O-Fe}$  в образце 500. В это образце также четко просматриваются деформационные колебания связи  $\delta\text{O-Fe}$ . Из наложения спектрограмм однозначно наблюдается вырождение данных полос поглощения в образце 700, который в общем итоге магнитных свойств не проявляет.

## 2.4 Выводы ко второй главе

По результатам проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

1. установлено, что все реакции взаимодействия каустической щелочи с основными компонентами боксита являются термодинамически вероятными (изменение свободной энергии Гиббса меньше 0), при этом величина  $\Delta G$  для гидроксидов алюминия оказалась ниже, чем для других компонентов;
2. исследованы кинетические закономерности сплавления с каустической щелочью алюмосиликатных минералов, что позволило установить лимитирующую стадию процесса – собственно химическое взаимодействие, при

этом быстрее всего реакции протекают с участием каолинита, для полного вскрытия кварца и более упорных алюмосиликатов необходима температура спекания более 350 °С и длительная выдержка;

3. исследованы физико-химические свойства твердых остатков, полученных после водного выщелачивания спека гематита с каустической щелочью при 300, 500 и 700 °С, что позволило определить наличие в конечном продукте в качестве основной фазы при 300 и 500 °С маггемита, а при 700 °С – гидроксида железа (III).

## **ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО СПЕКАНИЯ С КАУСТИЧЕСКОЙ ЩЕЛОЧЬЮ БОКСИТОВ СРЕДНЕГО ТИМАНА**

### **3.1 Методика проведения экспериментов**

Химические реагенты, использованные в данном исследовании, были аналитической чистоты, вода была получена с использованием дистиллятора фирмы GFL. NaOH был произведен ЗАО «Сода», г. Стерлитамак, Россия. Боксит и промышленные образцы оборотного раствора, красного шлама и гидроксида алюминия были получены на глиноземного заводе в г. Каменск-Уральский, Свердловская область, Россия.

Измельченный боксит Среднего Тимана был также предоставлен Уральским алюминиевым заводом. Процесс спекания гидроксида алюминия и золы уноса проводили аналогично спеканию боксита. Образец боксита, измельченный до 80% частиц менее 74 мкм, массой 20 г тщательно перемешивали с навеской гидроксида натрия для получения желаемого массового отношения либо смешивался с оборотным заводским раствором. При использовании твердой каустической щелочи к смеси добавляли воду в количестве, необходимом для получения желаемой влажности исходной шихты. Полученную таким образом пульпу помещали в 100 мл керамический тигель (или стакан из нержавеющей стали) и хорошо перемешивали для получения однородной смеси. Тигель помещали в муфельную печь (Тулячка-10П, ЗАО «МИУС», г. Тула, Россия), нагревали от комнатной температуры до желаемой температуры со скоростью 10 °С в минуту, далее выдерживали тигель в печи в течение необходимого времени. Полученный спек подвергали исследованию на фазовый состав и последующее выщелачивание.

Сплавленный продукт измельчали вручную с использованием агатового пестика для прохождения 100% частиц через сито в 150 мкм и подвергали выщелачиванию. Для этого измельченный спек помещали в 200 мл стакан,

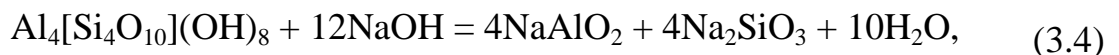
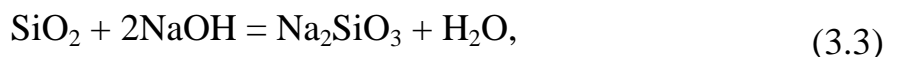
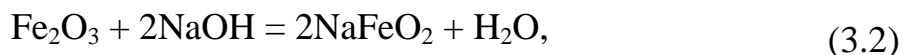
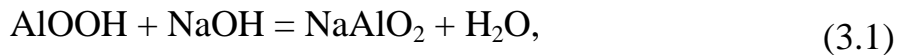
содержащий необходимое количество воды для получения желаемого отношения Ж:Т, полученную пульпу выщелачивали в течение заданного времени при 90 °С. Затем пульпу подвергали фильтрации, твердый остаток (красный шлам) многократно промывали горячей водой до достижения нейтрального значения рН фильтрата. Промытый красный шлам сушили при 80 °С в течение ночи для предотвращения фазовых превращений гидроксидов и оксидов железа. Полученный таким образом красный шлам подвергали различным физико-химическим методам анализа, а также извлечению из него железа и других ценных компонентов.

Исследование фазового состава боксита, спека и красного шлама проводили при помощи порошковой рентгеновской дифракционной спектроскопии (XRD) на приборе XRD-1800, оборудованном Cu-K $\alpha$  источником ( $\lambda=1,541841 \text{ \AA}$ ) и графитовым монохроматором. Химический состав боксита и красного шлама определяли при помощи порошковой рентгеновской флуоресцентной спектроскопии (XRF) на приборе XRF-2000. Электронные микрофотографии образцов были получены с использованием электронных микроскопов JEOL JSM-6390 (Токио, Япония) и Vega III Tescan (Брно, Чехия), оборудованным приставкой для энергодисперсионной спектроскопии Oxford Inca. Для определения магнитных свойств красного шлама использовался вибрационный магнетометр LakeShore 7407 (Вестервиль, США). Для определения удельной площади поверхности и пористости материалов методом БЭТ использовали анализатор Gemini VII 2390 (Micrometrics, США). Дифференциально-термический анализ образцов осуществляли при помощи прибора Diamond TG/DTA (PerkinElmer, США), нагрев осуществлялся с 50 до 1000 °С при скорости 20 градусов в минуту.

### 3.2 Влияние различных параметров процесса спекания на извлечение алюминия и кремния в раствор и на состав получаемого красного шлама

Для исследования закономерностей и механизмов процесса спекания с каустической щелочью на реальном объекте были проведены эксперименты по варьированию различных параметров процесса на степень извлечения алюминия и кремния из бокситов Среднего Тимана. Химический состав использованного боксита представлен в таблице 2.1. На рисунке 2.1 показана рентгенограмма этого боксита. Как видно по представленным данным, боксит в основном состоит из бемита и гематита, также в нем присутствует небольшое количество рутила, диаспора, кварца, а также шамозита. Данный боксит отличается высоким содержанием железа, что и делает его выгодным объектом для исследования возможности получения красного шлама, богатого по железу.

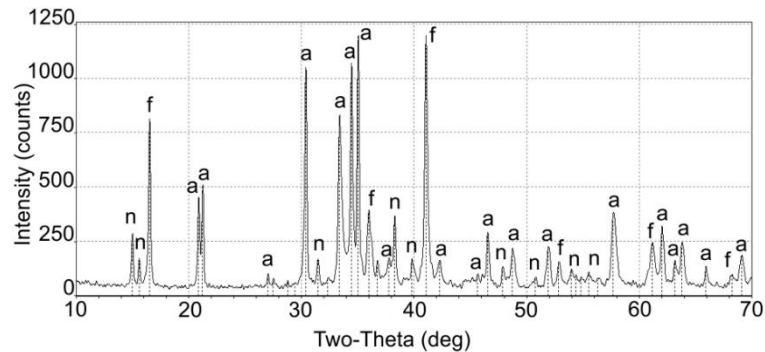
В результате сплавления боксита с каустической щелочью происходят различные химические взаимодействия, основными из которых являются уравнения (3.1)-(3.4):



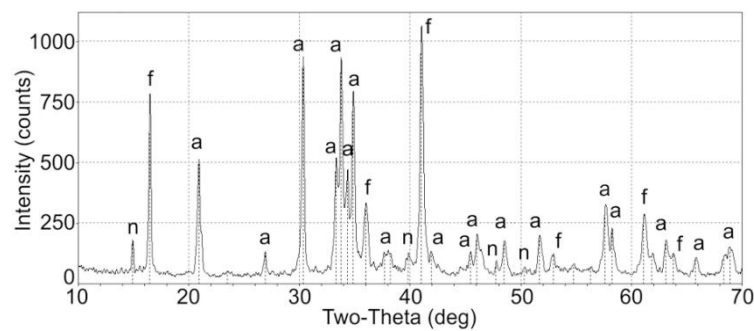
На рисунке 3.1 показаны рентгенограммы спеков, полученных при различных температурах процесса сплавления боксита с каустической щелочью. Как видно, основными фазами действительно являются алюминат и феррит натрия, что подтверждает результаты термодинамических исследований, представленных во 2 главе. Также по причине того, что каустическая щелочь бралась с определенным избытком, то на рентгенограммах также можно обнаружить пики, соответствующие гидроксиду натрия. Количество силиката



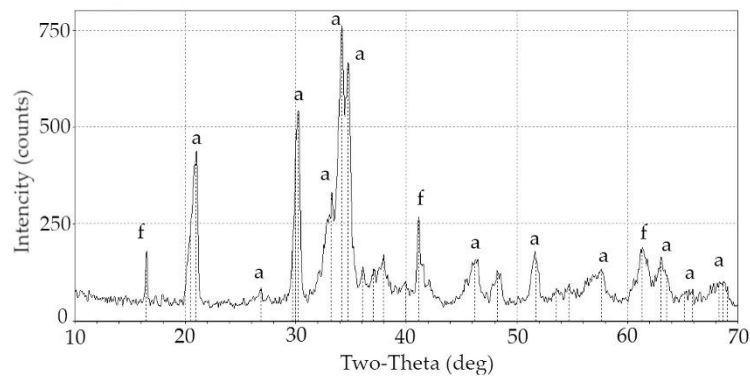
натрия или других соединений с кремнием незначительно, поэтому их пики практически не наблюдаются.



(a)



(б)



(в)

Рисунок 3.1 – Рентгенограммы спеков: спек, полученный при 300 °С (а); спек, полученный при сплавлении при 500 °С (б); спек, полученный при сплавлении при 700 °С (с), где буквами обозначены: а – алюминат натрия; f – феррит натрия; n – гидроксид натрия.

При повышении температуры можно увидеть изменения характеристических пиков алюмината, а также снижение интенсивности пиков

феррита и гидроксида натрия. Так, при температуре 300 и 500 °С наблюдается фаза гидроксида натрия, а при 700 °С она исчезает. Также при 700 °С значительно снижается интенсивность пиков, соответствующих ферриту натрия, что, возможно, связано с его структурными изменениями. Пики, соответствующие алюминату натрия, также с повышением температуры изменяются на пики алюмосиликата натрия состава  $\text{Na}_{1,95}\text{Al}_{1,95}\text{Si}_{0,05}\text{O}_4$ , что говорит о начале взаимодействия кремнийсодержащих соединений с каустической щелочью. Это подтверждает данные, полученные при сплавлении с каустической щелочью алюмосиликатов во второй главе, где было видно, что для полного вскрытия кварца и упорных алюмосиликатов необходима температура более 350 °С.

Данные изменения, несомненно, должны сказаться на свойствах получаемого красного шлама и на степени извлечения алюминия в раствор при последующем выщелачивании, что показано на рисунке 3.2. Очевидно, что наибольшее извлечение глинозема наблюдается при 300 °С, так как степень вскрытия кремнийсодержащих минералов при данной температуре невысока, а бемит и даже диаспор переходят в алюминат натрия практически полностью, на что также указывает кинетика взаимодействия чистого бемита с каустической щелочью, показанная в разделе 2.2.

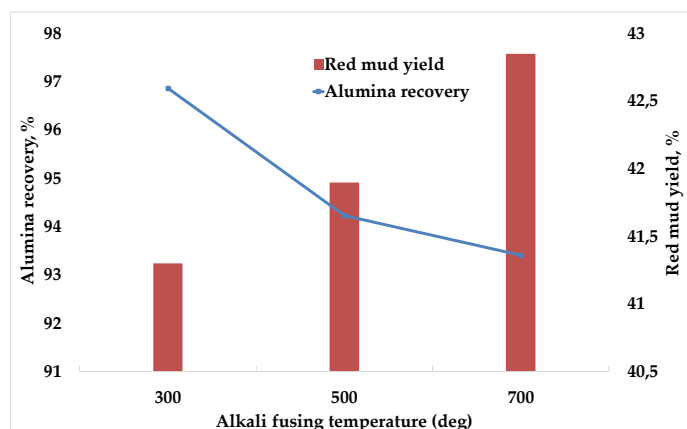
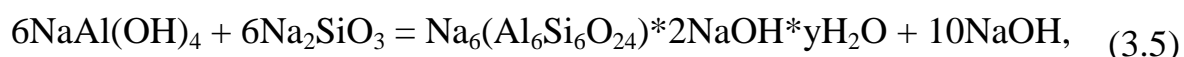


Рисунок 3.2 – Влияние температуры сплавления со щелочью на извлечение глинозема и выход красного шлама

При дальнейшем повышении температуры начинают взаимодействовать кварц и шамот, что приводит к последующему переводу кремния в раствор при выщелачивании спека в виде силиката натрия, который в свою очередь взаимодействует с алюминатом натрия с образованием продукта обескремнивания по реакции 3.5. Образование продукта обескремнивания, помимо связывания глинозема, также негативно сказывается на выходе красного шлама.



Таким образом, с точки зрения повышения извлечения глинозема и снижения количества образующегося шлама, наилучшей температурой среди изученных является 300 °С. Для определения взаимного влияния различных факторов спекания на степень извлечения алюминия исследования были продолжены путем построения экспериментального плана Бокса-Бенкена в прикладном пакете программ Statistica 13. Варьируемыми параметрами являлись температура, продолжительность спекания и массовое отношение каустической щелочи к бокситу (таблица 3.1).

План экспериментов, представленный в таблице 3.1 состоял из 15 опытов с варьированием входных параметров (температура, продолжительность спекания и массовое отношение NaOH к бокситу) на трех уровнях, в качестве выходного параметра служило извлечение алюминия в раствор. После проведения эксперимента спек отправлялся на выщелачивание водой в течение 30 минут при 90 °С, затем красный шлам отделяли от раствора фильтрацией, промывали, сушили в течение 8 ч при 110 °С и определяли химический состав с использованием рентгеноспектрального флуоресцентного метода.

Таблица 3.1 – План экспериментов Бокса-Бенкена для изучения влияния различных параметров на извлечение Al из бокситов Среднего Тимана при сплавлении со щелочью

Продолжительность, мин	Температура, °С	Массовое отношение NaOH к бокситу
60,0	300,0	1,00
60,0	400,0	0,80
90,0	200,0	1,00
60,0	300,0	1,00
60,0	400,0	1,20
60,0	300,0	1,00
90,0	300,0	0,80
90,0	400,0	1,00
60,0	200,0	1,20
90,0	300,0	1,20
30,0	300,0	0,80
30,0	200,0	1,00
30,0	400,0	1,00
60,0	200,0	0,80
30,0	300,0	1,20

Полученные данные по извлечению алюминия в зависимости от входных параметров обрабатывали при помощи встроенного в программу Statistica метода анализа с нейронными сетями. Лучше всего для описания полученных данных подошел многослойный перцептрон MLP 3-10-1 с производительностью обучения ( $R^2$ ) 0,985, контрольной и тестовой производительностью более 0,995. Поверхности отклика при одном фиксированном параметре, построенные при помощи нейронной сети показаны на рисунке 3.3.

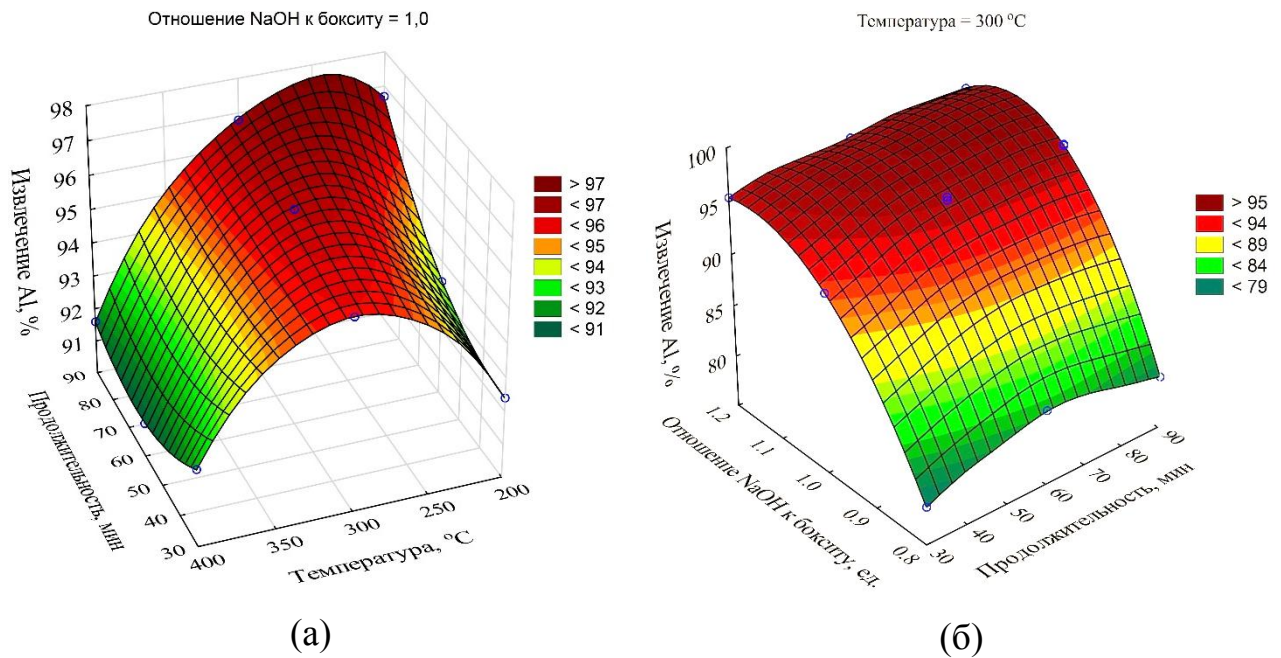


Рисунок 3.3 – Поверхности отклика для зависимости извлечения алюминия от продолжительности и температуры спекания (а) и продолжительности и отношения NaOH к бокситу (б)

Очевидно, что температуры оказывает двоякую роль на извлечение алюминия из раствора (Рисунок 3.1а). Так вначале с повышением температуры спекания до 250-300 °С идет увеличения степени извлечения до 97%, затем степень извлечения начинает падать, что, по-видимому, связано с началом образования ГАСН. Влияние продолжительности процесса оказалось намного ниже, что указывает на полное завершение процесса вскрытия бемита уже за 30 минут. Дальнейшее увеличение степени возможно в основном за счет повышения температуры, что, согласно термодинамическим исследованиям и изучению кинетики взаимодействий для чистых минералов, связано с тем, что такие минералы как шамозит, содержащие алюминий, начинают полностью вскрываться только при температуре выше 350 °С. При дальнейшем увеличении температуры кремнийсодержащие минералы полностью реагируют с каустической щелочью и затем переходят в раствор. При одновременном нахождении в растворе силикатов натрия и алюмината натрия начинает образовываться ГАСН. Указанные наблюдения подтверждаются анализом

красного шлама, полученного при 300 и 400 °С (Таблица 3.2), где видно, что при более высокой температуре увеличивается содержание в твердом остатке алюминия и натрия. Прочие фиксированные параметры составляли: продолжительность спекания 60 минут, массовое отношение NaOH к бокситу 1,0. Также в таблице 3.2 для примера приводится состав отвального красного шлама процесса Байера, где наблюдается повышенное содержание алюминия, кремния и натрия.

Таблица 3.2 – Химический состав красного шлама, полученного при различных температурах спекания боксита с каустической щелочью

Тип красного шлама	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	ППП
Отвальный шлам процесса Байера	5,16	13,3	53,21	12,04	5,48	5,98	4,20
Спекание со щелочью при 300 °С	1,53	3,87	67,80	2,93	6,88	1,50	12,84
Спекание со щелочью при 400 °С	2,50	7,02	66,83	5,30	6,78	1,48	7,10

Большое влияние на степень извлечения алюминия из боксита при спекании также оказывает массовое отношение NaOH к бокситу, что связано с повышенным контактом каустической щелочи с минералами боксита, а также получением более высокого каустического модуля. Так при массовом отношении NaOH к бокситу = 0,8 каустический модуль в растворе будет равен приблизительно 2, а при 1,2 – уже 3 единицам, соответственно реакции протекают быстрее.

### 3.3 Исследование кинетики процесса спекания с каустической щелочью

Как показали исследования, приведенные в разделе 3.2, и изучение кинетики спекания со щелочью чистого бемита, практически весь алюминий переходит в алюминат натрия уже за 30 минут спекания боксита с каустической щелочью. Для изучения кинетики протекания процесса спекания было изучено

влияние продолжительности (от 5 до 30 минут) и температуры от 150 до 350 °С на степень извлечения алюминия при последующем выщелачивании спека водой (рисунок 3.4). Прочие параметры не изменялись: массовое отношение NaOH к бокситу = 1,0; выщелачивание спека проводили в течение 30 минут при 90 °С при отношении Ж:Т 2 к 1 (конечная расчетная концентрация Na<sub>2</sub>O в растворе 300 г/дм<sup>3</sup>).

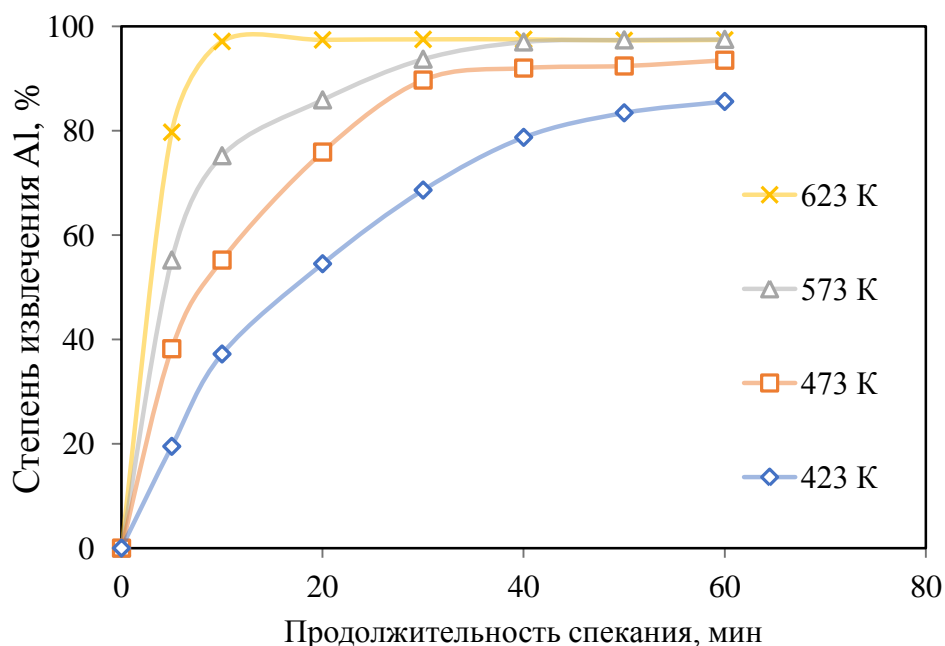


Рисунок 3.4 – Кинетические кривые для извлечения алюминия из бокситов при их спекании с каустической щелочью с последующим водным выщелачиванием

Кинетические кривые, представленные на рисунке 3.3, показывают, что при 350 °С (623 К) процесс спекания с алюминийсодержащими минералами боксита завершается уже через 10 минут, при температурах ниже 300 °С процесс протекает гораздо сложнее, что может указывать на наличие дополнительных затруднений. Согласно термодинамическим исследованиям и изучению твердой фазы, полученной при сплавлении с каустической щелочью гематита, при твердофазном взаимодействии NaOH вначале образуются зародыши новой твердой фазы – в основном это алюминат и феррита натрия, которые постепенно распространяются на всю поверхность частицы и вглубь, затем при полном

перекрывании новой твердой фазой доступа каустической щелочи внутрь частицы возможно наступление диффузионного режима, для увеличения скорости которого необходимо плавление NaOH. Это позволяет объяснить почему при 300 °С на рентгенограммах сохраняются пики бемита, а при 500 °С они полностью исчезают, поскольку температура плавления NaOH составляет 323 °С. Описанный механизм кинетики твердофазных взаимодействий каустической щелочи с минералами боксита хорошо согласуется с представлениями о протекании топохимических реакций. Для определения кинетических закономерностей топохимических реакций можно воспользоваться уравнением Ерофеева-Колмогорова [27]:

$\alpha = 1 - e^{-(k \cdot \tau^n)}$  – уравнение Ерофеева-Колмогорова, где  $\alpha$  – степень превращения,  $k$  – константа скорости,  $\tau$  – время,  $n$  – коэффициент, определяющий режим реакции (при  $n \geq 1$  процесс протекает в кинетическом режиме (затруднено химическое взаимодействие); при  $n < 1$  процесс протекает в диффузионном режиме (затруднена диффузия реагентов)).

В логарифмическом виде уравнение Ерофеева-Колмогорова может быть представлено в следующем виде (уравнения (3.6)-(3.8)):

$$-\ln(1 - \alpha) = k \cdot \tau^n \rightarrow \quad (3.6)$$

$$\ln(-\ln(1 - \alpha)) = \ln k + n \cdot \ln \tau \rightarrow \quad (3.7)$$

$$y = a + b \cdot x \quad (3.8)$$

Тогда, согласно уравнениям 3.7 и 3.8 для нахождения коэффициента  $n$  необходимо определить наклон прямых зависимости  $\ln(-\ln(1 - \alpha))$  от  $\ln \tau$ . Для этого вначале для каждой кинетической кривой при различных температурах были определены полиномы третьей степени, обладающие высоким уровнем адекватности, так как их коэффициент детерминации выше 0,94 (таблица 3.3).



Таблица 3.3 – Полиномы зависимости извлечения алюминия из золы уноса от температуры сплавления

T, K	Полином	R <sup>2</sup>
423	$y = 0,0004x^3 - 0,0673x^2 + 3,9323x + 1,2237$	0,998
473	$y = 0,0012x^3 - 0,1506x^2 + 6,3343x + 4,21$	0,990
573	$y = 0,0019x^3 - 0,2183x^2 + 7,8364x + 9,8011$	0,945
623	$y = -0,0001x^4 + 0,019x^3 - 0,9079x^2 + 16,683x + 5,4559$	0,960

При помощи полученных полиномов были определены продолжительности спекания необходимые для достижения степени извлечения алюминия при выщелачивании спека водой от 10 до 50 % при различных температурах (таблица 3.4).

Таблица 3.4 – Продолжительность спекания, необходимая для достижения определенной степени извлечения алюминия

$\alpha$	t (423)	t (473)	t (573)	t (623)
10,00	2,33	1,07	0,63	0,40
20,00	5,23	2,36	1,33	0,84
30,00	8,50	3,88	2,14	1,33
40,00	12,27	5,72	3,10	1,85
50,00	16,70	8,07	4,26	2,46

Для нахождения коэффициента n был определен наклон прямых, построенных через точки в координатах  $\ln(-\ln(1 - \alpha))$  от  $\ln t$ . Для этого данные, представленными в таблице 3.4 были преобразованы в координаты точек (таблица 3.5).

Таблица 3.5 – Результаты обработки данных таблицы 3.4 в соответствии с уравнениями (3.7) и (3.8)

$\alpha, \%$	$y$	$x$ (423)	$x$ (473)	$x$ (573)	$x$ (623)
10,00	-2,25	2,28	1,64	0,85	-0,15
20,00	-1,50	2,89	2,30	1,57	0,57
30,00	-1,03	3,25	2,67	2,01	1,00
40,00	-0,67	3,53	2,94	2,33	1,33
50,00	-0,37	3,78	3,16	2,60	1,59

По полученным данным построены точки в системе координат  $\ln(-\ln(1 - \alpha) - \ln t$ , через которые проведены прямые (рисунок 3.5).

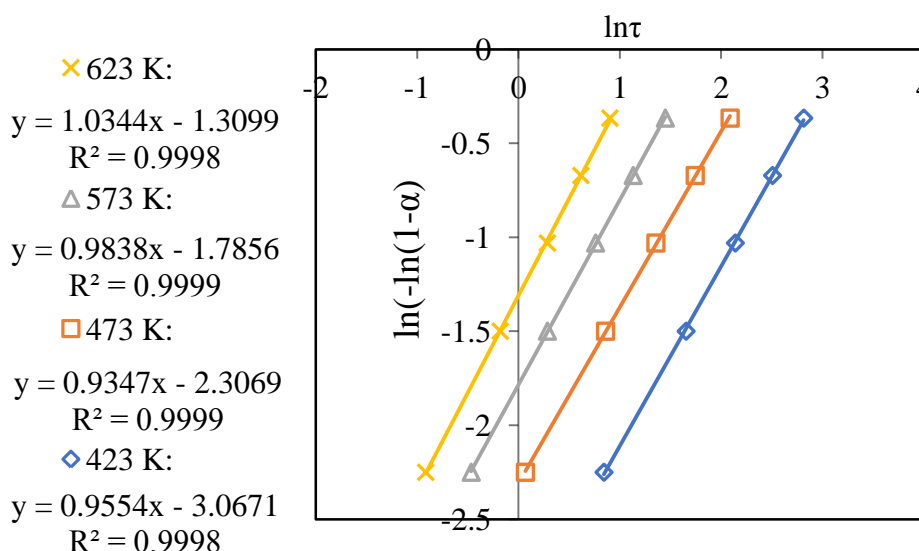


Рисунок 3.5 – Зависимость  $\ln(-\ln(1 - \alpha)) - \ln t$  для извлечения алюминия из боксита

Как видно по результатам, представленным на рисунке 3.4, значение коэффициента  $n$  для температур от 150 до 300 °С для извлечения алюминия из боксита оказалось ниже 1, что говорит о наличии диффузионных ограничений. При температуре выше 350 °С, когда каустическая щелочь переходит в расплавленное состояние, и, соответственно, ей легче диффундировать внутрь частицы – коэффициент  $n$  становится выше 1, что указывает на кинетический режим протекания процесса.

### **3.4 Исследование минералогического и химического состава красного шлама, получаемого при спекании боксита со щелочью**

На рисунке 3.6 показаны рентгенограммы красного шлама, полученного при спекании боксита Среднего Тимана с каустической щелочью при 300 и 500 °С, прочие параметры были фиксированными: продолжительность 60 мин, массовое отношение NaOH к бокситу 1 к 1, также для сравнения приведена рентгенограмма отвального красного шлама Уральского алюминиевого завода. Как видно, промышленный красный шлам процесса Байера в качестве основной фазы содержит гематит и алюмосиликат натрия, что связано с отсутствием взаимодействия каустической щелочи с соединениями железа при автоклавном выщелачивании боксита и осаждением ГАСН. При этом красные шламы, полученные при сплавлении боксита с каустической щелочью, в качестве основной фазы содержат маггемит. Пики для образца, полученного при 500 °С, утолщаются относительно образца, полученного при 300 °С, что говорит о меньшем размере частиц и плохой окристаллизованности. Рефлексы маггемита и магнетита практически идентичны, однако цвет красного шлама, а также отсутствие двухвалентного железа (согласно результатам химического анализа), указывают на отсутствие магнетита в обоих образцах.

При 300 °С также наблюдаются небольшие пики остаточного гематита, что указывает на незавершенность процесса спекания с последним. Это хорошо согласуется с экспериментами по спеканию с каустической щелочью чистого гематита.

При 700 °С красный шлам становится практически аморфным, однако можно наблюдать пики, соответствующие маггемиту.

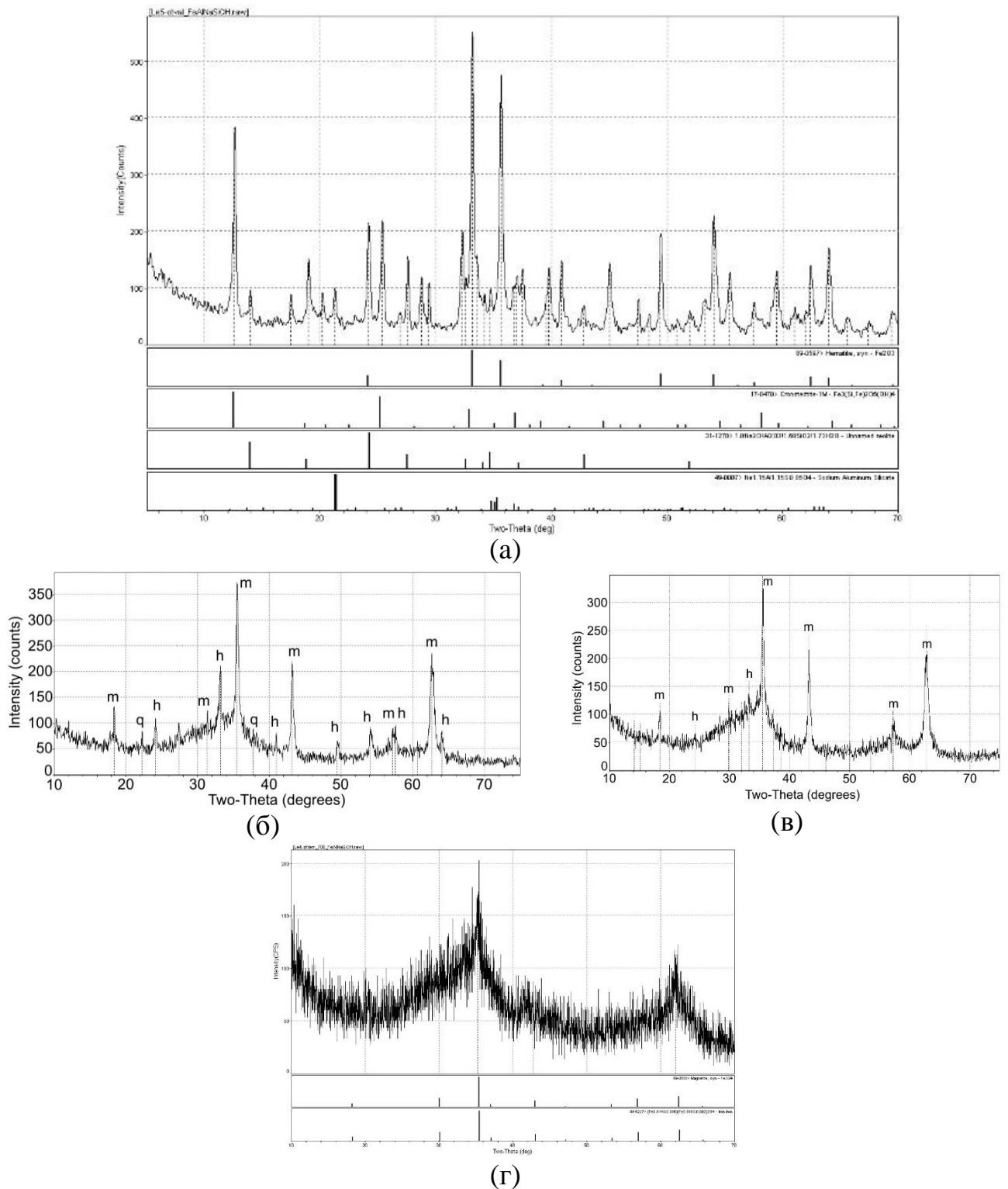


Рисунок 3.6 – Рентгенограммы различных видов красного шлама: (а) отвалный красный шлам; (б) красный шлам, полученный при сплавлении боксита с щелочью при 300 °С; (в) красный шлам, полученный сплавлении боксита с щелочью при 500 °С; (г) красный шлам, полученный сплавлении боксита с щелочью при 700 °С, где буквами обозначены: m – магнетит; h – гематит; q – кварц.

В таблице 3.7 представлены результаты исследования физических свойств красных шламов, полученных при разных температурах спекания в сравнении с отвальными красными шламами: удельной площади поверхности, размера частиц и намагниченности. Наибольшей площадью поверхности обладают красные шламы, полученные при спекании боксита с каустической щелочью при 300 и 500 °С. Они же обладают наибольшей намагниченностью и, согласно микрофотографиям (рисунок 3.7), наименьшим размером частиц. При этом следует отметить, что для чистого гематита при 500 °С были получены другие результаты: частицы были крупнее, а удельная площадь поверхности составляла 6 м<sup>2</sup>/г. Данные отличия, по-видимому, объясняются наличием в боксите примесей, а также более высокой реакционной способностью синтетических минералов.

Таблица 3.6 – Химический состав различных видов красного шлама

Красный шлам	Удельная площадь поверхности (БЭТ), м <sup>2</sup> /г	Объем пор x10 <sup>-3</sup> , см <sup>3</sup> /г	VSM намагниченность при 10kOe, эму/г
Отвальный красный шлам процесса Байера	22,51	38,70	- <sup>1</sup>
Спекание со щелочью при 300 °С	54,97	76,40	19
Спекание со щелочью при 500 °С	51,77	70,60	20
Спекание со щелочью при 700 °С	6,40	13,30	- <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Данные параметры не исследовались, так как магнитные свойства для данных видов красного шлама не были обнаружены

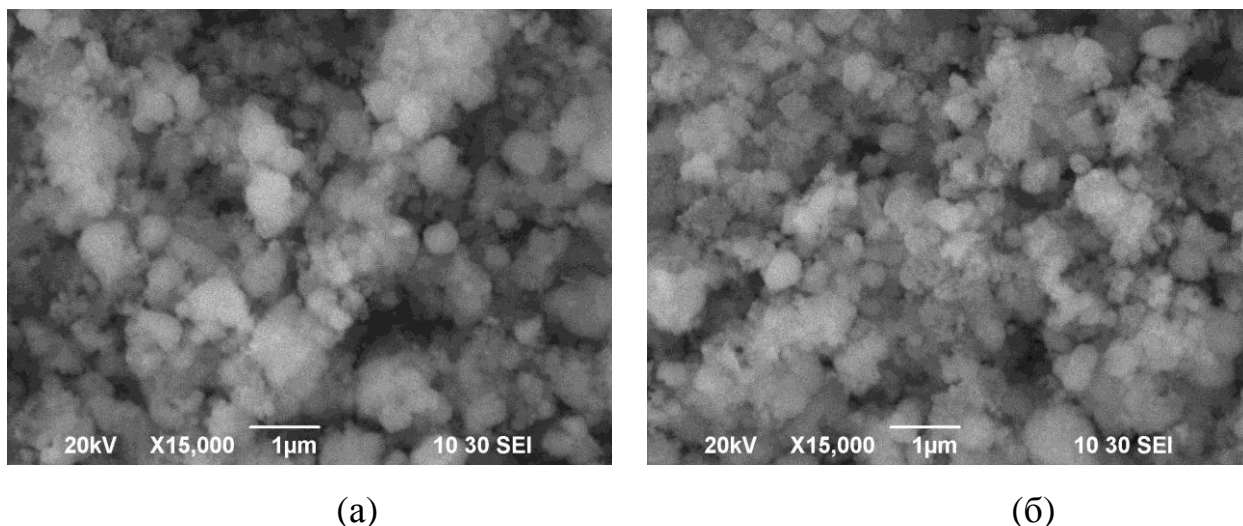


Рисунок 3.7 – Микрофотографии красного шлама, полученного при спекании боксита с каустической щелочью при 300 °С (а) и при спекании при 500 °С (б)

Красный шлам, полученный при сплавлении при 700 °С, практически немагнитен. Следует отметить, что маггемит теряет свои магнитные свойства и трансформируется в гематит в зависимости от различных условий при температуре от 400 до 600 °С. Отсюда можно сделать вывод, что при любой температуре спекания феррит натрия при взаимодействии с водой гидролизуется с образованием гидроксида железа. Однако в работе [52] было показано, что нанодисперсные частицы гидроксида алюминия при повышении температуры (100-160 °С) в водных растворах при наличии определенных лигандов, которые ингибируют образование гематита, трансформируются в маггемит минуя стадию образования магнетита. Данное явление мы также наблюдали при последующем выщелачивании полученного при 500 градусах красного шлама (время выщелачивания спека было сокращено до 5 мин) в слабых растворах кислоты, где степень растворения железа была минимальна. Состав исходного красного шлама и шлама, полученного после обработки показаны на в таблице 3.7. По химическим составам, приведённым в этой таблице видно, что после обработки раствором значительно снижается ППП, т.е. гидроксид железа трансформируется в оксид.

Таблица 3.7 – Химический состав исходного красного шлама, полученного при спекании боксита при 500 °С и красного шлама после обработки слабым раствором (рН =2.5) раствором кислоты

	Основные компоненты, масс%										
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Na <sub>2</sub> O	MgO	CO <sub>2</sub>	CaO	ZrO <sub>2</sub>	ППП
Исходный красный шлам	65,50	7,79	6,02	5,04	1,29	0,78	0,75	0,65	0,39	0,26	11,52
Красный шлам после обработки	76,27	8,87	6,80	1,41	1,48	0,93	0,66	1,05	0,23	0,25	1,59

При 700 °С, согласно нашим исследованиям на чистом гематите, образуются очень крупные частицы, и видимо, при данном размере частиц данный феномен уже не наблюдается и шлам получается немагнитным. Промышленные красные шламы также практически немагнитны, и поэтому их исследование на уровень намагниченности не проводилось.

На рисунке 3.8 показаны результаты измерения намагниченности красных шламов, полученных при спекании боксита с каустической щелочью при 300 и 500 °С. Видно, что оба образца достигают максимальной намагниченности в 19-20 эму/г при магнитном поле, равном 10 кОе. Эти значения ниже, чем у синтетического маггемита, полученного при окислении магнетита, по литературным данным [53]. Однако сопоставимы с тем, что получено в работе [54] для нанодисперсного маггемита, после механической обработки.

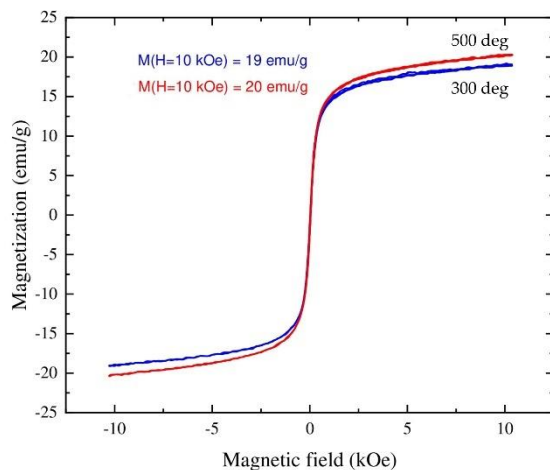


Рисунок 3.8 – Кривые намагничивания для красного шлама

### 3.5 Исследование возможности кондиционирования отвального красного шлама путем спекания с каустической щелочью

#### 3.5.1. Исследование возможности кондиционирования отвального красного шлама путем его сплавления с каустической щелочью

Так как бокситы являются сложным по фазовому составу сырьем, то при их взаимодействии с каустической щелочью происходят различные реакции не только с гидроксидами алюминия, но также и с другими примесными минералами. При щелочной переработке боксита по способу Байера взаимодействие компонентов можно рассматривать в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ . В процессе обескремнивания при выщелачивании бокситов в этой системе образуется устойчивое соединение – гидроалюмосиликат натрия  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1,7-2,2)\text{SiO}_2 \cdot (1-1,2)\text{H}_2\text{O}$ . В результате в красный шлам переходит значительное количество  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (см. таблицу 3.8). С целью доизвлечения глинозема ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) в работе предлагается красный шлам спекать с каустической щелочью в интервале температур 300–600 °С. Данный подход был выбран на основании положительных результатов обработки бокситового сырья каустической щелочью при температуре 300 °С.

Таблица 3.8 – Химический состав красного шлама, полученного из боксита Среднего Тимана по способу Байера на Уральском алюминиевом заводе

Химический состав красного шлама, масс. %								
$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (общ.)	$\text{SiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{TiO}_2$	$\text{MgO}$	$\text{MnO}$	п.п.п.
5,82	15,71	41,35	13,50	7,07	4,19	0,85	0,67	11,66

Навеску исходного красного шлама массой 100 г смешивали с раствором щелочи для приготовления пульпы с Ж:Т = 3, отношение шлам/NaOH = 1–10 по массе. Пульпу заливали в тонкостенный стакан из нержавеющей стали и помещали в разогретую муфельную печь и выдерживали в течение часа при



заданной температуре в интервале 300–600 °С. По завершении времени эксперимента стакан со спеком извлекали и остужали до 45 °С. Далее спек измельчали и выщелачивали водой при температуре 80–90 °С. Получившуюся пульпу отфильтровали, расчетный конечный каустический модуль раствора – 1,7 ед. Шлам промывали дистиллированной водой 4 раза и сушили в течении 24 ч при температуре 75 °С и далее 1 час при 105 °С.

Изменение массы красного шлама от дозировки щелочи и температуры спекания приводится на рисунке 3.9.

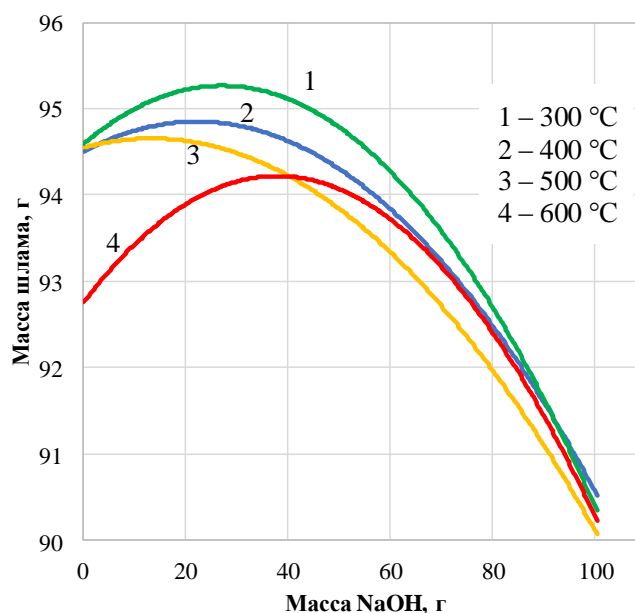


Рисунок 3.9 – Изменение массы шлама при щелочной обработке

Максимальное извлечение алюминия в раствор получили при дозировке щелочи 1:1 по массе. Химический состав получившегося обработанного шлама приведен в таблице 3.9. В опытах с меньшей дозировкой щелочи получен неудовлетворительный результат с повышенным содержанием  $Al_2O_3$  и  $Na_2O$  более 6 % по каждому компоненту. Поэтому подробный анализ шламов, полученных при дозировке NaOH менее соотношения 1:1, в работе не приводится.

Таблица 3.9 – Химический состав обработанного красного шлама, масс. %

Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (общ.)	SiO <sub>2</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	MgO	MnO	п.п.п.
3,17	5,87	50,82	11,06	11,26	4,81	0,71	0,68	11,54

После щелочной обработки шлама были проведены опыты по магнитной сепарации полученного обработанного красного шлама с целью получения железного концентрата.

Пробы красного шлама после щелочной обработки массой 90–100 г смешивали с дистиллированной водой для получения пульпы с отношением Ж:Т = 10:1. Пульпу подвергали магнитной сепарации (магнитная индукция в рабочей зоне не менее 1,5 Тл) с получением магнитной и немагнитной фракций. Пробы отфильтровали; образцы высушили и взвесили, как описано выше.

Распределение компонентов шлама по фракциям показано в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Химический состав продуктов магнитной сепарации обработанного красного шлама

Продукт	Выход, %	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (общ.)	SiO <sub>2</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	MgO	MnO	п.п.п.
Фракция 1, немагнитная	20,13	4,03	6,76	46,57	12,19	12,95	4,55	1,03	0,71	11,21
Фракция 2, магнитная	79,87	2,95	5,65	51,88	10,78	10,84	4,87	0,63	0,67	11,75

Следует отметить, что выход магнитной фракции при сепарации красного шлама способа Байера (таблица 3.11) составлял 9,9 %. Низкий выход объясняется тем, что основным железосодержащим продуктом в шламе является гематит Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, немагнитный минерал. Содержание соединений железа в магнитной фракции повышается до 50,83 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, но наличие значительного количества Na<sub>2</sub>O не позволяет отнести данный продукт к сырью для черной металлургии, как аналог железной руды.

Таблица 3.11 – Химический состав продуктов магнитной сепарации исходного красного шлама

Продукт	Выход, %	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (общ.)	SiO <sub>2</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	MgO	MnO	п.п.п.
Фракция 1, немагнитная	78,72	6,01	15,68	39,53	13,56	7,28	4,17	0,71	0,62	12,41
Фракция 2, слабомагнитная	11,38	5,67	15,65	44,74	13,21	6,60	4,20	0,73	0,64	8,42
Фракция 3, магнитная	9,90	4,18	15,81	50,83	12,77	4,72	3,22	1,39	0,75	8,01

По химическому составу видно, что не происходит значительного концентрирования компонентов ни в одной из фракций (таблица 3.10, фракция 1–3). Это объясняется тесной связью компонентов боксита и соединений, образовавшихся в ходе его щелочной обработки по способу Байера. При выщелачивании боксита основной твердой фазой остается гематит. При протекании вторичных реакций образования гидроалюмосиликата натрия ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1,7-2,2)\text{SiO}_2 \cdot (1-1,2)\text{H}_2\text{O}$ ) и перовскита ( $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ ), центры кристаллизации формируются преимущественно на поверхности гематита, рост кристаллов в объеме раствора не происходит. Отсутствие выделения вторичных немагнитных соединений в отдельные фазы, в отдельные частицы не позволяет выделить их в немагнитную фазу.

Одним из вариантов разрушения сросшихся компонентов шлама является механическое диспергирование. Учитывая размер частиц красного шлама – 0,05+0,01 мм – 68,83 %; –0,01 мм – 14,61 %, можно предположить, что конечная крупность будет составлять –0,01 мм – 80 %. Таким образом, следует ожидать сложности, связанные с разделением высокодисперсных материалов при магнитной сепарации и при последующем сгущении шламовой пульпы.

При обработке красного шлама каустической щелочью гематит взаимодействует с NaOH с образованием феррита натрия  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Далее в процессе выщелачивания шламового спека водой феррит натрия разлагается с

получением маггемита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Это магнитная модификация оксида железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Наличием данного соединения объясняется повышение магнитных свойств обработанного красного шлама, повышается выход магнитной фракции с 9,9 % до 79,87 %. Содержание железа в магнитной фракции увеличилось с 41,35 до 51,88 % по  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , а для  $\text{Na}_2\text{O}$  снизилось с 5,82 до 2,95 %. При выщелачивании спека алюминий ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) из исходного шлама доизвлекали в раствор, в результате получилось снизить содержание глинозема в шламе с 15,71 % до 5,65 % (таблица 3.9).

Обработанный шлак после магнитной сепарации (таблица 3.9, фракция 2) можно рассматривать как добавку в шихту для приготовления окатышей в черной металлургии при получении чугуна.

### **3.5.2. Влияние добавки $\text{CaO}$ на содержание щелочи в продуктах (красном шламе) спекания бокситов и отвального красного шлама с каустической щелочью**

В процессе переработки бокситов щелочными методами в шлак помимо железа также переходят соединения титана и алюмосиликаты натрия, последние образуются в результате взаимодействия растворенного силиката натрия и алюмината натрия в растворе. Щелочь в красном шламе находится в увлекаемом растворе на частицах и в порах шлама, и в химически связанном виде в составе алюмосиликата натрия. Количество увлекаемой щелочи с красным шламом зависит от степени промывки шлама промывной водой (жидкая фаза) и от величины химических потерь с силикатом натрия (твердая фаза). В работах [5, 16] показано положительное влияние добавок соединений кальция на технологические показатели производства. В красных шламах отмечается снижение содержания  $\text{Na}_2\text{O}$  после ввода оксида и гидроксида кальция в процессе выщелачивания бокситов и бокситовых спеков. Обработка промышленных красных шламов  $\text{CaO}$  также снижает остаточное количество щелочи [16]. Таким образом, исследования направлены в основном на переработку шламов, уже

полученных после переработки боксита, например, способом Байера. В данной работе предлагается вариант получения шлама уже с низким содержанием щелочи.

В исследованных ранее вариантах низкотемпературного (300 °С) спекания бокситов по методике, описанной в работах [5, 7], кальций не добавлялся. В данном исследовании было изучено влияние добавок СаО на состав образующихся шламов.

Известно, что образование ГАСН приводит к химическим потерям  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Добавка СаО при спекании боксита снижает количество активного кремния в растворе за счет образования твердых соединений с кальцием ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4^{\text{solid}}$ ) и уменьшает количество химически связанной щелочи ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) в красном шламе. В работе предлагается вести выщелачивание бокситового спека на конечный щелочной модуль раствора равный 1,8 ед. Растворы с повышенным щелочным модулем более стабильны по содержанию кремнезема при выщелачивании спека в интервале температур 80-110 °С. Для этого измельченный боксит массой 100 г смешивали с навеской СаО (10-40 г), к смеси добавляли NaOH и дистиллированную воду до соотношения Ж:Т = 4 ед. Полученную пульпу тщательно перемешивали и разливали в металлические чаши, которые затем помещали в разогретую муфельную печь (300 °С) и выдерживали в течение 60 минут. После процесса спекания чаши со спеком остужали до температуры 30 °С, спек извлекали и измельчали до крупности 0,5 мм. Выщелачивание спека осуществляли при температуре 90 °С в стеклянном стакане на магнитной мешалке,  $\tau = 5$  мин. Выщелоченный спек отфильтровывали и отмывали (5 раз) дистиллированной водой на воронке Бюхнера с применением бумажного фильтра. Полученный красный шлам высушивали при температуре 65 °С в течение суток, а затем при 100 °С в течение 60 минут. Высушенный шлам взвешивали и подвергали рентгенофлуоресцентному анализу (РФА) для определения содержания компонентов, также были определены потери при прокаливании; результаты представлены в таблице 3.12. Дополнительно определяли содержание щелочи ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) методом титрования.

Для обработки красного шлама, полученного по способу низкотемпературного спекания, также применялась описанная выше методика.

Изменение массы материалов в зависимости от дозировки CaO представлено на рисунке 3.9. Масса спека увеличивается пропорционально дозировке CaO (линия 1). Масса шлама также увеличивается (линия 2). Это объясняется тем, что растворимость CaO в щелочных алюминатных растворах очень мала и основная масса CaO переходит в шлам.

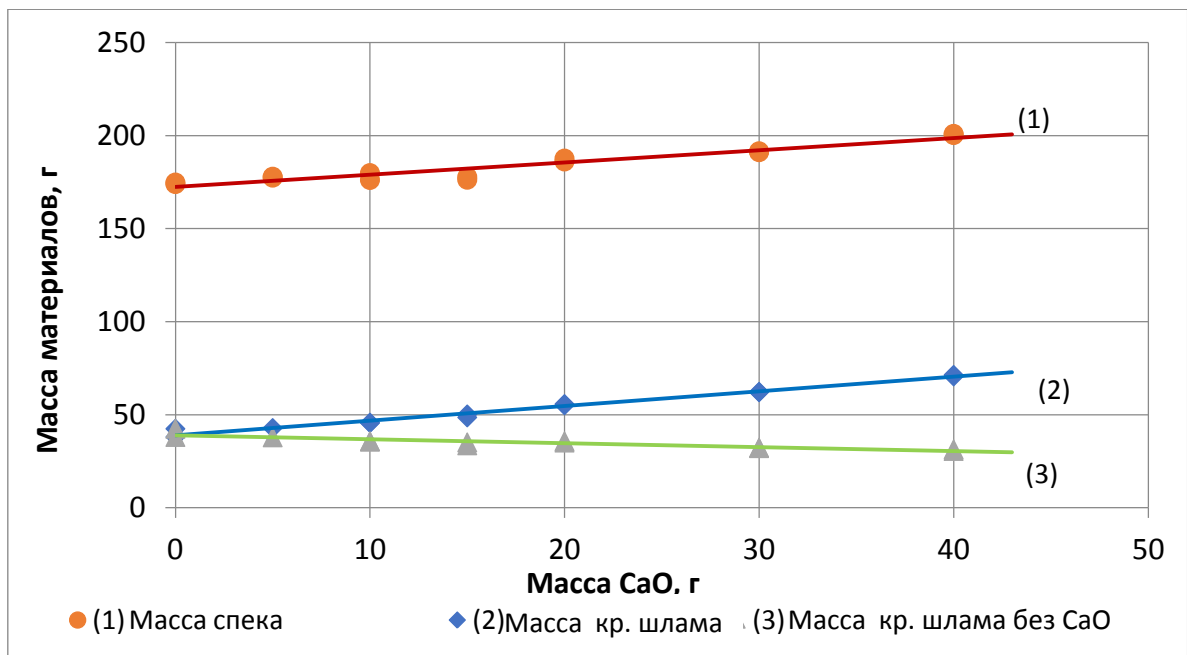


Рисунок 3.10 – Изменение массы материалов в зависимости от дозировки CaO при переработке боксита

На графике 3.10 представлена расчетная зависимость массы шлама за вычетом добавки CaO (линия 3). Таким образом, этот график показывает изменение массы шлама с изменением навески оксида кальция. Химически связанная щелочь ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) замещается на CaO, т.е. в шлам не переходит ГАСН. Это подтверждается составом шлама по  $\text{Na}_2\text{O}$ , содержание уменьшается с 4,87 до 0,15-0,5 (см. таблицу 3.12); также уменьшается содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с 8,8 % до 5,94 %.

Таблица 3.12 – Химический состав исследуемых материалов

Продукты		Содержание компонента, [масс. %]							
		Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , общее	SiO <sub>2</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	прочее	П.П.П.
1	Боксит	0,40	50,16	23,6	6,80	0,54	3,10	2,94	12,85
2	Низкотемпературный красный шлам	4,87	8,88	61,57	10,06	2,20	6,54	0,09	6,02
3	Низкотемпературный красный шлам, полученный при добавлении 30 г CaO	0,15	5,91	38,56	6,24	32,71	4,98	0,35	11,32
4	Красный шлам отвальный, после спекания в присутствии 30 г CaO	0,50	5,94	43,17	7,57	28,09	5,36	–	9,44

В процессе проведения опытов по обработке бокситов с добавлением CaO обнаружено, что спеки отличаются повышенной пористостью 25-30 %, кроме того, шлам после выщелачивания хорошо фильтруется. Распределение частиц по крупности шлама: +0,063 мм – 4,28 %; +0,05 мм – 12,75 %; –0,05+0,01 мм – 52,76 %; +0,01 мм – 49,79 %.

Изменение химического состава шлама основных компонентов после выщелачивания бокситового спека (исходная навеска боксита 15 г) приводится в виде графиков на рисунке 3.11 (для удобства масштаба содержание Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CaO уменьшено в 5 раз).

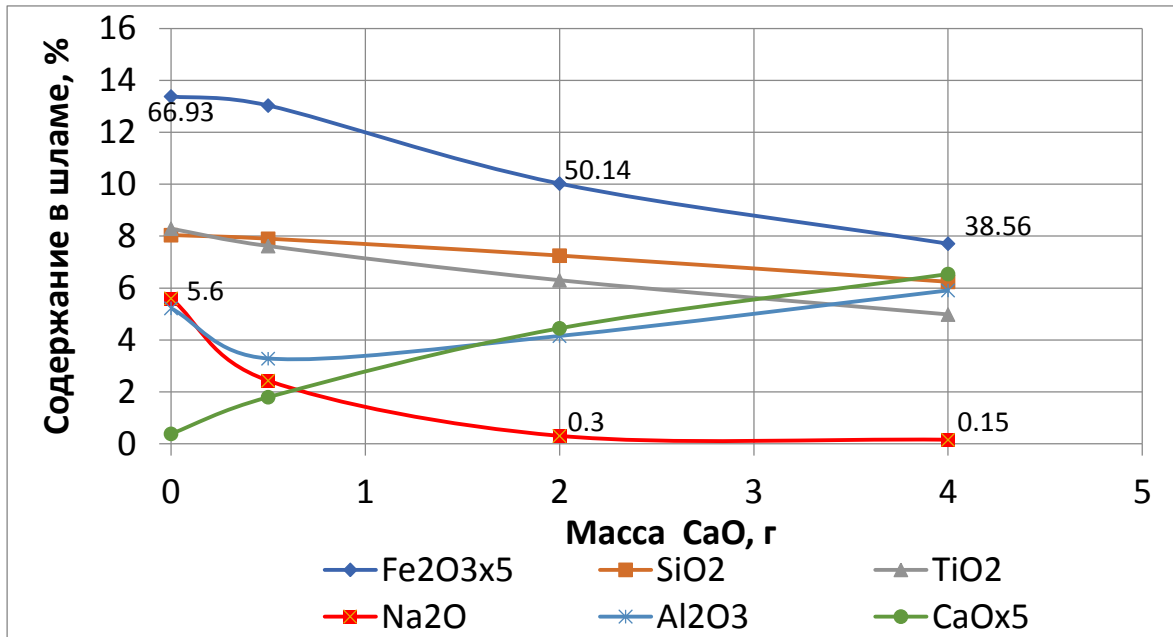


Рисунок 3.11 – Изменение содержания компонентов в красном шламе после выщелачивания бокситового спека

Добавка CaO при спекании красного шлама также дает положительный результат в плане снижения  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в обработанном отвальном шламе. Удастся разрушить ГАСН и перевести ценные компоненты (щелочь и алюминий) в раствор. На рисунке 3.12 показано изменение массы материалов в зависимости от дозировки CaO.

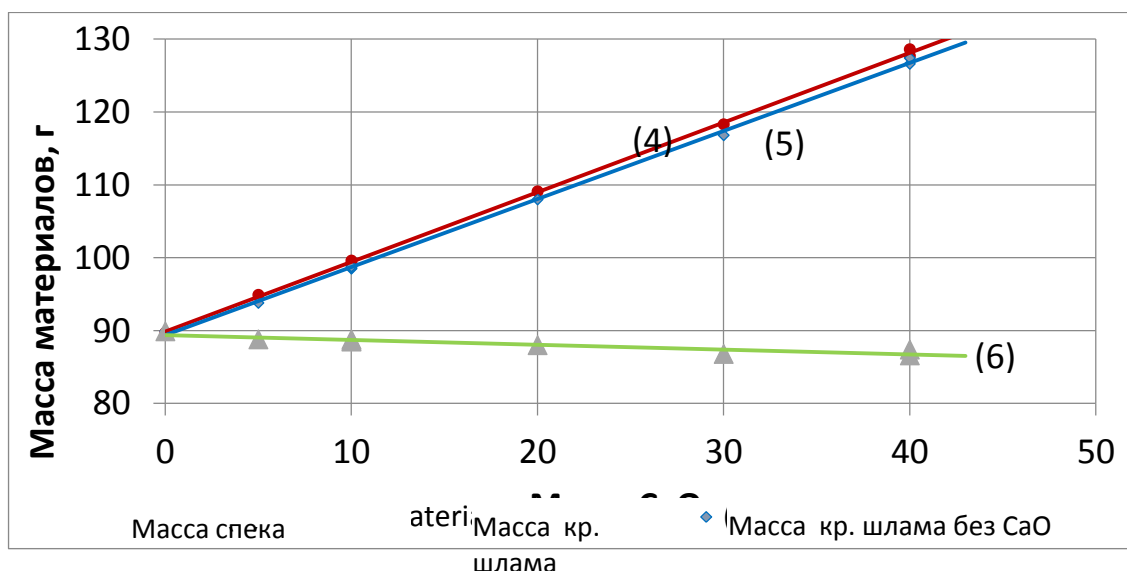


Рисунок 3.12 – Изменение массы материалов в зависимости от дозировки CaO при переработки красного шлама



Снижение массы обработанного шлама (линия 6, рисунок 3.13) обусловлено: 1) разрушением ГАСН в шламе и переводом  $Al_2O_3$  и  $Na_2O$  в раствор; 2) переходом  $CaO$  в раствор при пятикратной промывке водой конечного шлама (растворимость  $CaO$  в воде до 0,067 %). Снижение содержания  $Al_2O_3$  и  $Na_2O$  в шламе подтверждается данными РФА анализов (см. таблицу 3.12); данные по содержанию компонентов в шламе после сплавления исходной навески отвального красного шлама (исходная навеска 15 г) представлены на рисунке 3.12.

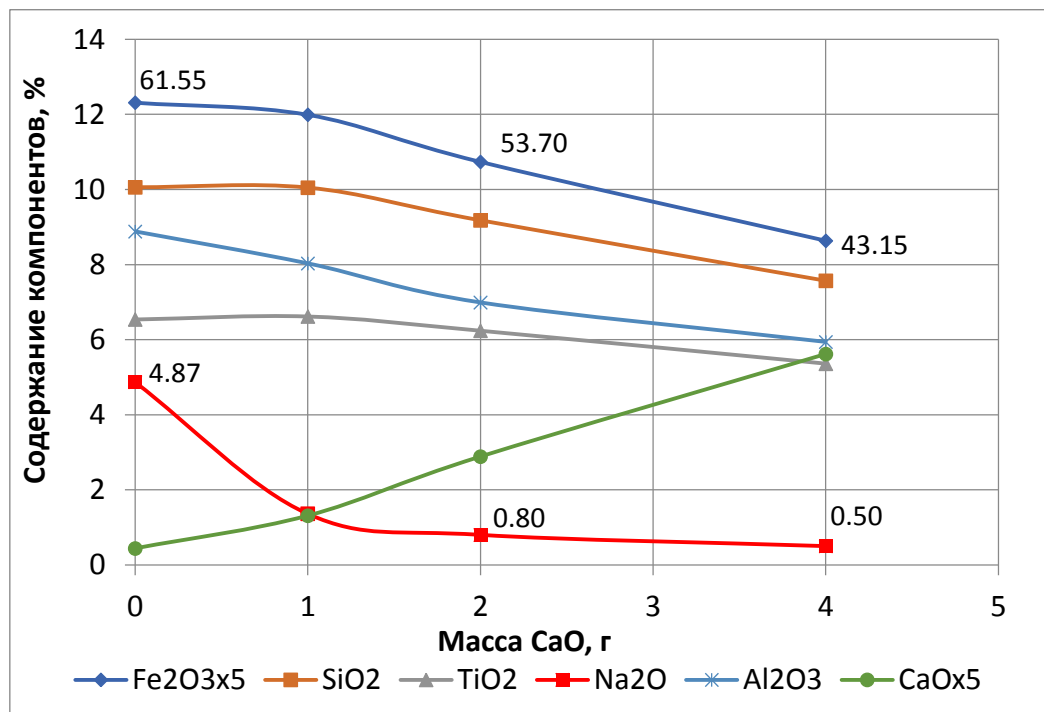
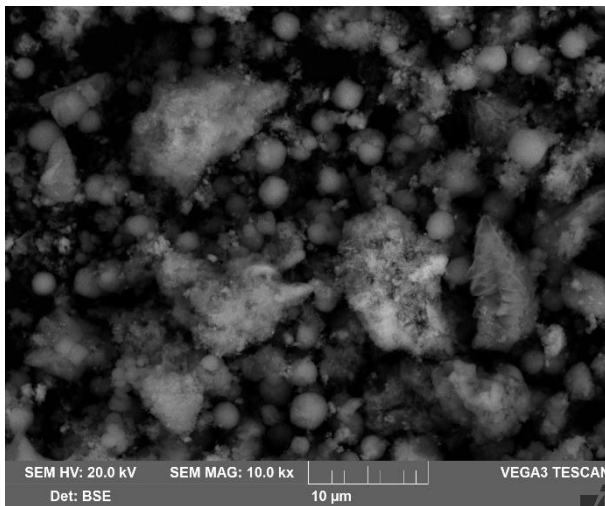


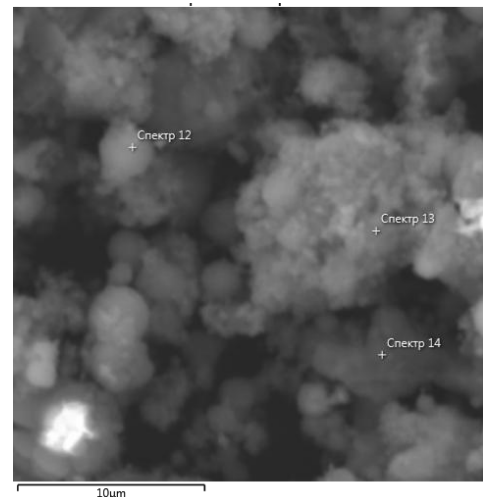
Рисунок 3.13 – Изменение содержания компонентов в шламе после выщелачивания спека, полученного путем сплавления отвального красного шлама с каустической щелочью

Как видно из рисунка 3.12, минимальное содержание щелочи наблюдается при дозировке  $CaO$  4 грамма и составляет 0,5%. Дальнейшее повышение дозировки  $CaO$  не снижает количество щелочи в шламе. На рисунке 3.13 показана микрофотография частиц красного шлама, полученного при дозировке  $CaO$  4 грамма, а также приведены результаты EDX анализа в указанных точках.

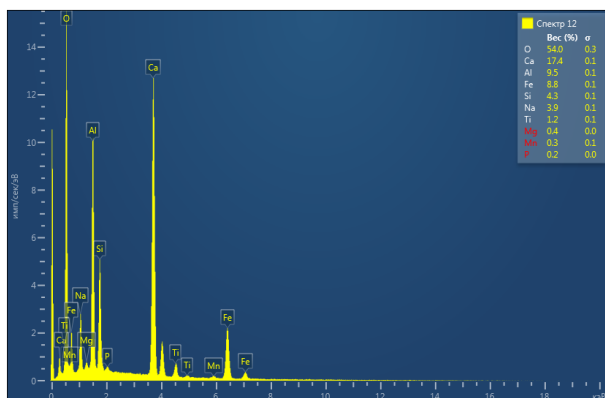
Согласно результатам, приведённым на рисунке 3.14 частицы с Са имеют сферическую форму, а железосодержащие частицы формируют агломераты неправильной формы. При этом в частицах с высоким содержанием Са наблюдается также повышенное содержание Al, что может указывать на образование в данных условиях гидрогранатов [7, 16, 45].



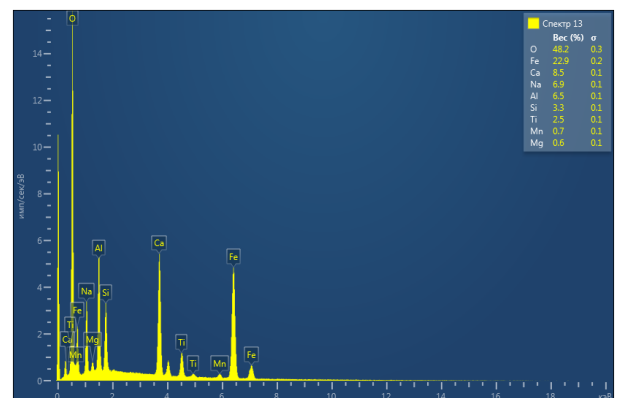
(а)



(б)



(в)



(г)

Рисунок 3.14 – Микрофотография красного шлама, полученного при дозировке СаО 4 грамма (а), микрофотография красного шлама с указанием точек взятия спектров EDX анализа (б), результаты EDX анализа (в) и (г)

### 3.6 Выводы по третьей главе

На основании проведенных исследований могут быть сделаны следующие выводы:

1. Наибольшее влияние на степень извлечения алюминия из бокситов при их спекании со щелочью оказывает температура и массовое отношение каустической щелочи к бокситу, так извлечение алюминия сначала возрастает с 92-93 % при 200 °С до 97 % при 250-300 °С, а затем падает до 91% при повышении температуры до 400 °С, что связано с более полным вскрытием кварца и алюмосиликатов, приводящих к образованию ГАСН;

2. Кинетические исследования взаимодействия бокситов с каустической щелочью при помощи уравнения Ерофеева-Колмогорова показали, что лимитирующей стадией извлечения глинозема при температурах ниже 350 °С может являться диффузия реагента через слой феррита и алюмината натрия, а при температуре выше 350 °С – собственно химическое взаимодействие, при данной температуре вскрытие бемита завершается менее, чем за 10 минут;

3. Исследование физико-химических характеристик красного шлама, получаемого при спекании бокситов с каустической щелочью, показало, что основной фазой железа является маггемит, представленный наноразмерными частицами, обладающими магнитными свойствами и высокой удельной площадью поверхности (более 50 м<sup>2</sup>/г), содержание оксида натрия в твердом продукте, полученном при оптимальных условиях не превышает 1%;

4. Отвальный красный шлам проявляет слабые магнитные свойства, выход магнитной фракции составляет 9,9 %. Магнитная сепарация шлама без предварительного диспергирования и химической обработки не эффективна. Не происходит концентрирования компонентов по фракциям.

5. С помощью щелочной обработки шлама получается повысить выход магнитной фракции с 9,9 % до 79,87 %.

6. Повышение магнитных свойств шлама обусловлено образованием маггемита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в интервале температур 300–600 °С.

7. Обработанный красный шлам ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 51,88 %) предлагается использовать как железосодержащую добавку в черной металлургии.

8. Вовлечение техногенных образований в виде красных шламов в переработку позволит снизить негативное влияние на окружающую среду, также снижается необходимость строить и обслуживать шламохранилища.

9. Показано положительное влияние добавок  $\text{CaO}$  при переработке бокситов низкотемпературным спеканием. Существенно снижается содержание щелочи в красном шламе до 0,15 % в интервале проводимых опытов.

10. Добавка  $\text{CaO}$  при обработке красного шлама снижает содержание щелочи с 4,87 % до 0,55 %.

11. Снижение количества образующегося алюмосиликата натрия приводит к снижению химических потерь  $\text{Al}_2\text{O}_3$  со шламом, т.о. увеличивается выход глинозема в раствор.

12. Шламы, полученные после добавки  $\text{CaO}$  при спекании, характеризуются повышенной крупностью, что позволяет применить процесс фильтрации шлама взамен классического метода декантации/сгущения.

13. При содержании  $\text{Na}_2\text{O} = 0,5-0,15$  % и  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 66,93-50,14$  шлам близок по составу к железорудному сырью, его можно рассматривать как сырье для черной металлургии при выплавке чугуна.

## ГЛАВА 4 НОВЫЙ СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ БОКСИТА С ПОЛУЧЕНИЕМ КОНДИЦИОННОГО КРАСНОГО ШЛАМА

### 4.1 Предлагаемая технология переработки бокситов

Результаты экспериментов, представленные во 2 и 3 главе позволяют сделать вывод о том, что процесс спекания бокситов с каустической щелочью является чрезвычайно интенсивным – более 95 % алюминия извлекается в раствор после 10 мин спекания при 350 °С, для чистого синтетического бемита результаты были даже лучше. Кроме того, результаты наших экспериментов показывают, что процесс вскрытия бемита может быть завершен даже за время упаривания воды из пульпы, подаваемой на спекание. Одним из наиболее энергоэффективных и быстрых методов сушки пульп является распылительная сушка, которая и легла в основу предлагаемой технологии (рисунок 4.1). Аппараты, создаваемые промышленностью для распылительной сушки, обладают производительностью до 100 т и более по упариваемой жидкости в час. Для повышения КПД сушки и увеличения степени процесса может быть использована двухступенчатая сушка [16]. Спек при этом сразу будет представлять собой порошок, не требующий дополнительного дробления. После выщелачивания спека образуется пульпа, которая плохо фильтруется из-за высокой дисперсности частиц, однако практически весь осадок является магнитным, что позволит отделять твердую фазу от раствора магнитной сепарацией. Затем раствор может быть подвергнут контрольной фильтрации для удаления оставшихся взвесей с использованием соединений кальция, увеличивающих эффективность при наличии в растворе кремния. Затем очищенный раствор, который может удерживать кремнезем в течение нескольких часов, предполагается отправлять на осаждение ГАСН в присутствии затравки или силиката кальция за счет добавления извести, что позволит получать отдельные товарные продукты.

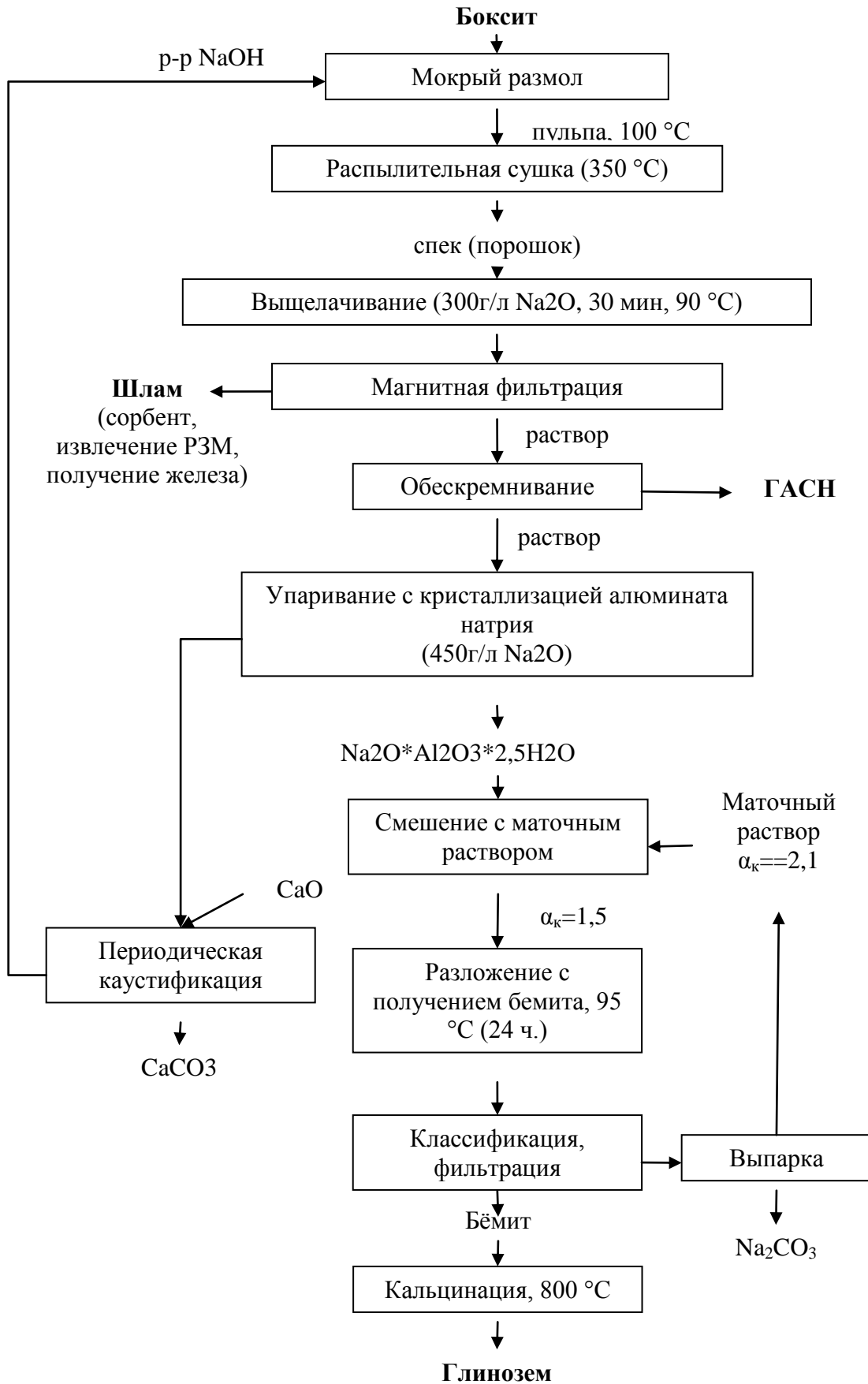


Рисунок 4.1 – Предлагаемая технологическая схема переработки боксита методом низкотемпературного спекания со щелочью с получением кондиционного красного шлама

Для снижения затрат на упаривание воды перспективным представляется процесс последующего осаждения из раствора алюмината натрия путем его упаривания до концентрации 450-500 г/дм<sup>3</sup> по Na<sub>2</sub>O, данный метод также позволит проводить спекание не до конечного каустического модуля 1,5-1,6, что позволит повысить эффективность процесса за счет большего избытка щелочи.

Для снижения углеродного следа от глиноземной промышленности перспективным также представляется метод осаждения из раствора не гиббсита, а бемита [70], что позволяет сократить энергозатраты на стадии кальцинации более, чем на 30 %. Недостатком данного метода является низкая производительность раствора, так как равновесный каустический модуль при 95 °С едва превышает 2 единиц. Однако данный маточный раствор легче довести до каустического модуля 1,5 путем растворения алюмината натрия, что позволит также снизить затраты на выпарку. Для повышения производительности раствора можно сократить продолжительность осаждения до 24 ч.

#### **4.2 Получение железосодержащих продуктов и концентратов из красного шлама, полученного по новой технологии**

В работе (глава 3) показана принципиальная возможность вскрытия алюминия из красных шламов действующего предприятия – Уральского алюминиевого завода.

По результатам полученных данных по вскрытию шламов предложена схема переработки красных шламов существующих предприятий (рисунок 4.2). Кремнезем в красных шламах находится в виде гидроалюмосиликата натрия, который может также вскрываться спеканием со щелочью. Гидроалюмосиликаты натрия обладают стойкостью в щелочных растворах, имеют малую растворимость и для их вскрытия предлагается совместно с щелочью на спекании дозировать известняк или известь (раздел 3.5.2). В результате получается трёхкомпонентная шихта – шлам+известь+ щелочь. Шлам представлен частицами крупностью порядка 20-30 микрометров, спекание предлагается ввести при температуре

300 °С. Полученный спек выщелачивается водой, поступающий с ветки способа Байера. Выщелачивание возможно ввести классическим способом характерным для уральских алюминиевых заводов, например, выщелачивание в мельницах. После выщелачивания идет процесс отделения красного шлама, как показано в главе 3, такой шлам обладает магнитными свойствами и его направляют на магнитную сепарацию с выделением 2 фракций (магнитная - не магнитная). Магнитная фракция представляет собой железный концентрат в который переходит практически все железо до 50-60 %  $Fe_2O_3$ . Такой продукт предлагается направлять в черную металлургию с предварительным выделением редкоземельных металлов. После магнитной сепарации также получается немагнитная фракция основная доля которой – это оксиды кальция, кремния и титана. При отделении красного шлама, полученный алюминатный раствор подвергают обескремниванию с добавлением СаО. Очищенный алюминатный раствор направляется в технологический процесс гидрохимической переработке бокситов по способу Байера.

Предлагаемая технология позволяет решить проблему накопления и складирования красных шламов на уральских алюминиевых заводах без изменения существующей технологической схемы переработки бокситового сырья.



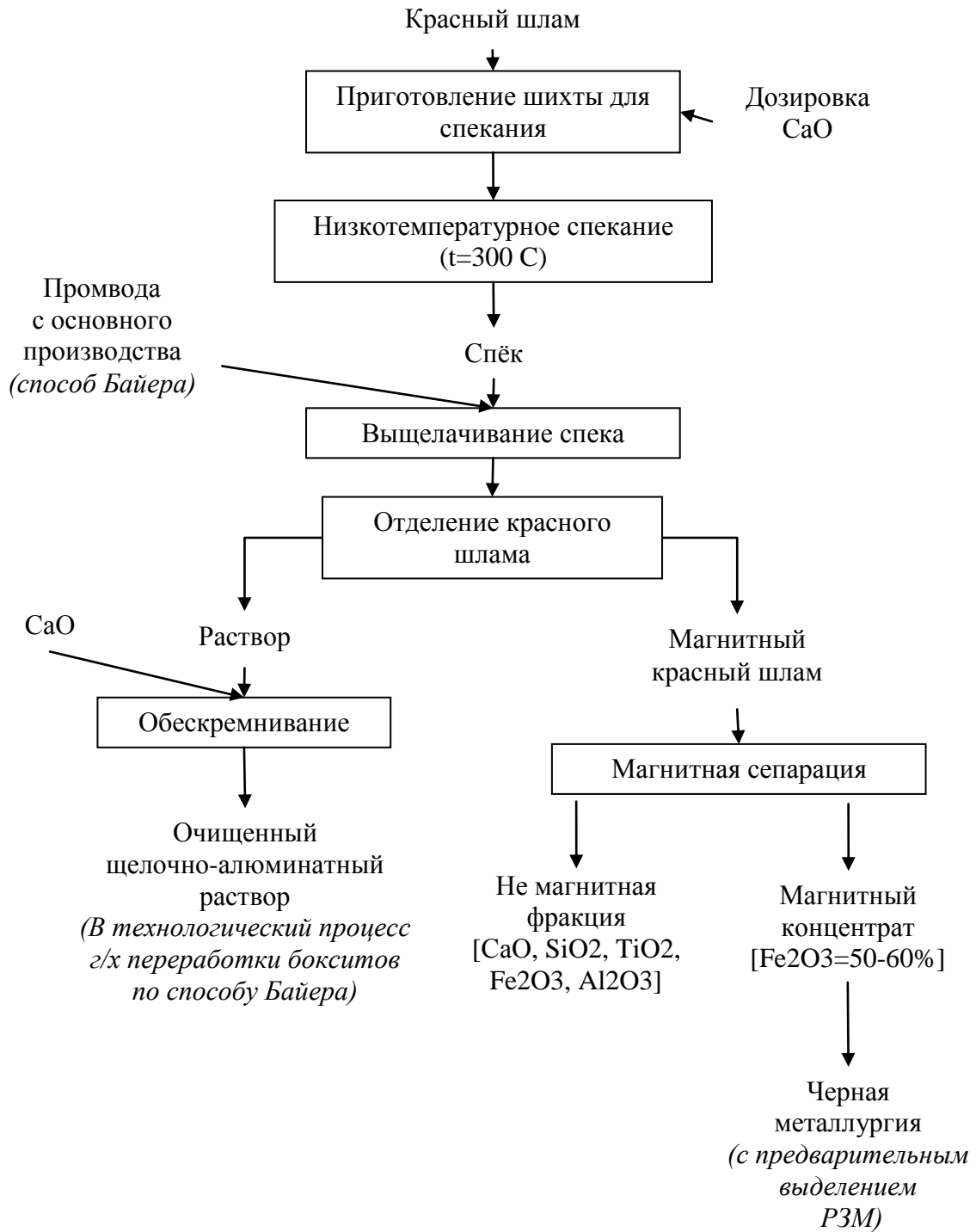


Рисунок 4.2 – Предлагаемая технологическая схема переработки шлама уральских глиноземных заводов методом низкотемпературного спекания со щелочью и CaO с получением кондиционного красного шлама

### 4.3 Выводы по 4 главе

1. Предложена технологическая схема переработки боксита методом низкотемпературного спекания со щелочью с получением кондиционного красного шлама, включающая распылительную сушку, упаривание алюминатного раствора с кристаллизацией алюмината натрия и разложение алюминатного раствора с получением бемита.

2. Предложена технологическая схема переработки шлама уральских глиноземных заводов методом низкотемпературного спекания со щелочью и СаО с получением кондиционного красного шлама, включающая магнитную сепарацию шлама с получением магнитного железного концентрата ( $\text{Fe}_2\text{O}_3=50-60\%$ )

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

1. установлено, что все реакции взаимодействия каустической щелочи с основными компонентами боксита являются термодинамически вероятными (изменение свободной энергии Гиббса меньше 0), при этом величина  $\Delta G$  для гидроксидов алюминия оказалась ниже, чем для других компонентов;

2. исследованы кинетические закономерности сплавления с каустической щелочью алюмосиликатных минералов, что позволило установить лимитирующую стадию процесса – собственно химическое взаимодействие, при этом быстрее всего реакции протекают с участием каолинита, для полного вскрытия кварца и более упорных алюмосиликатов необходима температура спекания более 350 °С и длительная выдержка;

3. исследованы физико-химические свойства твердых остатков, полученных после водного выщелачивания спека гематита с каустической щелочью при 300, 500 и 700 °С, что позволило определить наличие в конечном продукте в качестве основной фазы при 300 и 500 °С маггемита, а при 700 °С – гидроксида железа (III).

4. Наибольшее влияние на степень извлечения алюминия из бокситов при их спекании со щелочью оказывает температура и массовое отношение каустической щелочи к бокситу, так извлечение алюминия сначала возрастает с 92-93 % при 200 °С до 97 % при 250-300 °С, а затем падает до 91% при повышении температуры до 400 °С, что связано с более полным вскрытием кварца и алюмосиликатов, приводящих к образованию ГАСН;

5. Кинетические исследования взаимодействия бокситов с каустической щелочью при помощи уравнения Ерофеева-Колмогорова показали, что лимитирующей стадией извлечения глинозема при температурах ниже 350 °С может являться диффузия реагента через слой феррита и алюмината натрия, а при

температуре выше 350 °С – собственно химическое взаимодействие, при данной температуре вскрытие бемита завершается менее, чем за 10 минут;

6. Исследование физико-химических характеристик красного шлама, получаемого при спекании бокситов с каустической щелочью, показало, что основной фазой железа является маггемит, представленный наноразмерными частицами, обладающими магнитными свойствами и высокой удельной площадью поверхности (более 50 м<sup>2</sup>/г), содержание оксида натрия в твердом продукте, полученном при оптимальных условиях не превышает 1%;

7. Отвальный красный шлам проявляет слабые магнитные свойства, выход магнитной фракции составляет 9,9 %. Магнитная сепарация шлама без предварительного диспергирования и химической обработки не эффективна. Не происходит концентрирования компонентов по фракциям.

8. С помощью щелочной обработки шлама получается повысить выход магнитной фракции с 9,9 % до 79,87 %.

9. Повышение магнитных свойств шлама обусловлено образованием маггемита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в интервале температур 300–600 °С.

10. Обработанный красный шлам ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 51,88 %) предлагается использовать как железосодержащую добавку в черной металлургии.

11. Вовлечение техногенных образований в виде красных шламов в переработку позволит снизить негативное влияние на окружающую среду, также снижается необходимость строить и обслуживать шламохранилища.

12. Показано положительное влияние добавок СаО при переработке бокситов низкотемпературным спеканием. Существенно снижается содержание щелочи в красном шламе до 0,15 % в интервале проводимых опытов.

13. Добавка СаО при обработке красного шлама снижает содержание щелочи с 4,87 % до 0,55 %.

14. Снижение количества образующегося алюмосиликата натрия приводит к снижению химических потерь  $\text{Al}_2\text{O}_3$  со шламом, т.о. увеличивается выход глинозема в раствор.

15. Шламы, полученные после добавки СаО при спекании, характеризуются повышенной крупностью, что позволяет применить процесс фильтрации шлама взамен классического метода декантации/сгущения.

16. При содержании  $\text{Na}_2\text{O} = 0,5-0,15 \%$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 66,93-50,14$  шлам близок по составу к железорудному сырью, его можно рассматривать как сырье для черной металлургии при выплавке чугуна.

17. Предложена технологическая схема переработки боксита методом низкотемпературного спекания со щелочью с получением кондиционного красного шлама, включающая распылительную сушку, упаривание алюминатного раствора с кристаллизацией алюмината натрия и разложение алюминатного раствора с получением бемита.

18. Предложена технологическая схема переработки шлама уральских глиноземных заводов методом низкотемпературного спекания со щелочью и СаО с получением кондиционного красного шлама, включающая магнитную сепарацию шлама с получением магнитного железного концентрата ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 50-60 \%$ ).

### **Рекомендации, перспективы дальнейшей разработки темы**

По итогам исследований предложена усовершенствованная принципиальная схема технологии низкотемпературного спекания глиноземсодержащего сырья и бокситов Среднетиманского месторождения; подобраны параметры спекания сырья со щелочью и выщелачивания низкотемпературных щелочных спеков. Необходимо подробно разработать аппаратурно-технологическую схему выщелачивания спека; подобрать основное и вспомогательное оборудование.

Использование разработанной технологии в промышленности позволит значительно повысить извлечение  $\text{Al}_2\text{O}_3$  из бокситового сырья до 95 %, снизить потери щелочи и алюминия с красным шламом за счет удержания кремнезема в растворе с последующим отделением его осаждением. Необходимы дополнительные исследования для получения ГАСН с заданной структурой.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Производство глинозема / А. И. Лайнер [и др.]. М. : Metallurgy, 1978. 344 с.
2. Мировой рынок алюминия. Обзор рынка алюминия / Центр экономического анализа и экспертизы. URL: <http://www.ceae.ru/The-commodity-markets1.htm> (дата обращения: 25.09.2019).
3. Степанов С. Gelio // Livejournal: журнал. URL: <http://gelio.livejournal.com> (дата обращения: 25.09.2019).
4. Бетехтин А. Г. Курс минералогии. М., 2008. 721 с.
5. Кузнецов С. И., Дервянкин В. А. Физическая химия производства глинозема по способу Байера. М. : Metallurgy, 1964. 352 с.
6. Справочник металлурга по цветным металлам. Производство глинозема. М.: Metallurgy, 1970. 318 с.
7. Абрамов В. Я., Николаев И. В., Стельмакова Г. Д. Физико-химические основы комплексной переработки алюминиевого сырья. М.: Metallurgy, 1985. 288 с.
8. Углеродный след: главный экологический вопрос человечества // Русское горно-химическое общество: сайт. URL: <https://brucite.plus/articles /uglerodnyj-sled/> (дата обращения: 30.09.2021).
9. Saevarsdottir G., Kvande H., Welch B. J. Aluminum Production in the Times of Climate Change: The Global Challenge to Reduce the Carbon Footprint and Prevent Carbon Leakage // Journal of The Minerals, Metals & Materials Society. 2020. N 72 (1). P. 296–308.
10. Saevarsdottir G., Kvande H., Welch B.J. Reducing the Carbon Footprint: Aluminium Smelting with Changing Energy Systems and the Risk of Carbon Leakage // Minerals, Metals and Materials Series. 2020. P. 726–734.
11. Saevarsdottir G., Magnusson T., Kvande H. Reducing the Carbon Footprint: Primary Production of Aluminum and Silicon with Changing Energy Systems. Journal of Sustainable Metallurgy. 2021 N 7 (3), p. 848–857.

12. Савченко А.И. Автоматизированный расчет материального баланса производства глинозема по комбинированной схеме Байер-спекание. Краснотурьинск : УГТУ-УПИ, 2001. 123 с.
13. Ткачев И., Котченко К. Россия заплатит ЕС €1,1 млрд в год углеродного налога // РБК: сайт. 2021. URL: <https://www.rbc.ru/economics/26/07/2021/> (дата обращения: 30.09.2021).
14. Mechanism and kinetics of iron extraction from high silica boehmite–kaolinite bauxite by hydrochloric acid leaching / D. Valeev [et al.] // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2021. N 31. P. 3128–3149.
15. Логинова И. В., Кырчиков А. В. Производство глинозема. Екатеринбург : УГТУ-УПИ, 2010. 186 с.
16. Логинова И. В., Кырчиков А. В., Пенюгалова. Н. П. Технология производства глинозема. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2015. 336 с.
17. Производство глинозема и экономические расчеты в цветной металлургии / И. В. Логинова [и др.]. Екатеринбург : УМЦ УПИ, 2016. 253 с.
18. Логинова И. В., Кырчиков А. В. Производство глинозема. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2020. 224 с.
19. Логинова И. В., Шопперт А. А., Крючков Е. Ю. Изучение кинетики и нахождение оптимальных параметров извлечения глинозема при выщелачивании бокситов среднего тимана // Цветные металлы. 2018. № 1. С. 63-68.
20. Каталог высококачественных ископаемых // Fossilera: сайт. URL: <https://www.fossilera.com> (дата обращения: 25.09.2019).
21. Бокситы // Камневеды: сайт. URL: <https://kamnevedy.ru/kamni/boksit/foto> (дата обращения: 25.09.2019).
22. Пат. 2232716 Рос. Федерация. Способ переработки бокситов на глинозем : № 2012107941/02 ; заявл. 01.03.2012 ; опубл. 10.10.2013 / Логинова И. В. [и др.] ; заявитель и патентообладатель УГТУ-УПИ. 7 с.
23. Пат. 2494965 Рос. Федерация. Способ переработки бокситов на глинозем : № 2003113276/15 ; заявл. 05.05.2003 ; опубл. 01.03.2012 / Логинова И. В., Логинов Ю. Н., Кырчиков В. В. ; заявитель и патентообладатель УГТУ-УПИ. 6 с.

24. Пат. 2245371 Рос. Федерация Способ переработки красного шлама глиноземного производства : № 2003113276/15 ; заявл. 05.05.2003 ; опубл. 03.02.2003 / Коршунов Е. А. [и др.] 6 с.
25. Narena G. Adsorption kinetics of silicic acid on akaganeite // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2013. N 399. P. 87–91.
26. Вольдман Г. М., Зеликман А. Н. Теория гидрометаллургических процессов. М. : Интермет Инжиниринг, 2003. 464 с.
27. Hydro-garnet technology of bauxite processing as modern alternative to Bayer-sintering method / V. V. Medvedev [et al.] // *Nonferrous metals*. 2003. N 11, 58–62.
28. Михаил Цыганко и его новая книга // Севастопольский музей камня: сайт. URL: <http://www.sevstone.ru/articles/mixail-tsyganko-i-ego-novaja-kniga/> (дата обращения: 25.09.2019).
29. Bauxite // *Geology and Earth Science News and Information*: сайт. URL: <https://geology.com/minerals/bauxite.shtml> (дата обращения: 25.09.2019).
30. Bauxite Ore // *Exportersindia*: сайт. URL: <https://www.exportersindia.com/sale-4-you/bauxite-lumps-3703082.htm> (дата обращения: 25.09.2019).
31. Экспозиция систематической коллекции минералов // Минералогический музей Кафедры минералогии Санкт-Петербургского государственного университета: сайт. URL: <http://mmus.geology.spbu.ru/index.php?class> (дата обращения: 25.09.2019).
32. Bauxite // *Mindat.org*: сайт. URL: <https://www.mindat.org/min-52427.html> (дата обращения: 25.09.2019).
33. Минералогическая энциклопедия. Л.: Недра, 1985. 512 с.
34. Ни Л. П., Райзман В. Л., Халяпина О. Б. Производство глинозема. Алматы : Ин-т металлургии и обогащения, 1998. 356 с.
35. Энциклопедия Кругосвет. Универсальная научно-популярная энциклопедия. URL: <http://www.krugosvet.ru> (дата обращения: 25.09.2019).
36. Месторождение бокситов Казахстана // *Лекции.Орг*: сайт. URL: <https://lektsii.org/6-4967.html> (дата обращения: 25.09.2019).



37. Логинова И. В. Физико-химические основы технологии комплексной переработки бокситового сырья в концентрированных щелочных средах : дис. ... д-ра техн. наук : 05.16.02. Екатеринбург, 2016. 325 с. URL: <http://lib.urfu.ru/file.php/118/moddata> (дата обращения: 25.09.2019).
38. Mineral Commodity Summaries // U.S. Geological Survey: сайт. URL: <https://www.usgs.gov/centers/nmic/mineral-commodity-summaries> (дата обращения: 25.09.2019).
39. Комплексное использование низкокачественных бокситов / В. А. Деревянкин [и др.]. М. : Metallurgy, 1972. 240 с.
40. Штрюбель Г., Циммер З. Минералогический словарь. М. : Недра, 1987. 494 с.
41. Сабирзянов Н. А., Яценко С. П. Гидрохимические способы комплексной переработки бокситов. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 385 с.
42. Москвитин В. И., Николаев И. В., Фомин Б. А. Metallurgy легких металлов. М. : Интернет Инжиниринг, 2005. 416 с.
43. Комплексная переработка бокситов / А. И. Иванов [и др.]. Екатеринбург: УрО РАН, 2003. 180 с.
44. Толковый металлургический словарь. Основные термины. М. : Рус. яз., 1989. 446 с.
45. Ни Л. П., Романов Л. Г. Физикохимия гидрощелочных способов производства глинозема. Алма-Ата : Наука, 1975. 351 с.
46. Ни Л. П., Халяпина О. Б. Физико-химические свойства сырья и продуктов глиноземного производства. Алма-Ата : Наука, 1978. 251 с.
47. Троицкий И. А. Производство глинозема из бокситов. Технологические расчеты. М. : Metallurgy, 1972. 175 с.
48. Еремин Н. И., Наумчик А. Н., Казаков В. Г. Процессы и аппараты глиноземного производства. М. : Metallurgy, 1980. 360 с.
49. Никольская М. П., Кузнецова Е. В. Технология получения глинозема из бокситов. Каменск-Уральский, 2007. 184 с.
50. Бенеславский С. И. Минералогия бокситов. М. : Недра, 1974. 168 с.

51. Bibanaeva S. A., Sabirzyanov N. A., Koryukov V. N. The effect of calcium-containing reagents on bayerleaching of bauxites // *Physical and Chemical Aspects of the Study of Clusters Nanostructures and Nanomaterials*. 2017. N 9. P. 94–98.
52. Barron V., Torrent J. Evidence for a simple pathway to maghemite in Earth and Mars soils // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2002. N 66. P. 2801–2806.
53. As(V) adsorption on maghemite nanoparticles / T. Tuutijärvi [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. 2009. N 166. P. 1415–1420.
54. Shokrollahi H. A review of the magnetic properties, synthesis methods and applications of maghemite // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017. 426. 74–81.
55. F. Dealkalization processes of bauxite residue: A comprehensive review / Y. Lyu [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. 2021. N 403.
56. Модернизация и реконструкция – основные пути развития мощностей и снижения энергетических затрат в производстве глинозема / Б. Г. Злоказов [и др] // *Цветные металлы*. 1985. № 4. С. 47–50.
57. Мальц Н. С, Зайцев М. И. Повышение эффективности получения глинозема из бокситов. М. : *Металлургия*, 1978. 112 с.
58. Абрамов В. Я., Еремин Н. И. Выщелачивание алюминатных спеков. М.: *Металлургия*, 1976. 209 с.
59. Абрамов В. Я., Петушков В. Л., Дементьев Г. П. Определение вида пор и их представленности в алюминатных спеках // *Труды ВАМИ* 1973. № 85. С.71–81.
60. Арлюк Б. И., Борзенко В. В. Исследование кинетики выщелачивания алюминатных спеков // *Цветные металлы*, 1971. № 6. С.29–31.
61. Аксельруд Г. А., Абрамов В. Я. Теоретические основы расчета вторичных потерь при выщелачивании алюминатных спеков // *Цветные металлы*. 1971. № 2. С.31–34.
62. Абрамов В. Я., Финкелынтейн Л. И. Исследование кинетики и особенностей механизма выщелачивания нефелиновых спеков // *Цветные металлы*. 1971. № 9. С.27–29.

63. Смирнов М. Н. О разложении двухкальциевого силиката и переходе в раствор кремнезема при выщелачивании тонкоизмельченных алюминатных спеков // Цветные металлы. 1966. № 1. С. 52–60.
64. Андреев Е. И., Певзнер И. З., Роден Я. Б. О влиянии концентрации алюминатных растворов на показатели выщелачивания нефелиновых спеков // Совершенствование технологии получения глинозема и комплексности использования сырья. Л.: ВАМИ, 1981. С. 51–56.
65. Способ комплексной переработки железистого шлама. А. с. № 416993 СССР № 1721649/23-26. ; заявл. 04.12.70 ; опубл. 1974, БИ № 7.
66. Еремин Н. И., Григорьева Г. Д., Колов В. М. Разработка технологии комплексной переработки бокситов // Известия вузов. Цветная металлургия. 1975. № 6. С. 166–168.
67. Другалев С. М., Кудинов Б. З., Леонтьев Л. И. Красные шламы – ценное промышленное сырье для выплавки чугуна // Сб. трудов ин-та металлургии УФ АН СССР, 1970. Вып. 22. С. 56–62.
68. Хлапонин М. С., Мищенко И. М., Коваль П. П. Влияние красного шлама на показатели агломерации известьсодержащей шихты // Металлург. и горная пром-сть. 1981. № 1. С. 3–4.
69. Watanabe H. Fukase M. Weak Ferromagnetism in  $\beta$ -NaFeO<sub>2</sub> // J. Phys. Soc. Japan. 1961. N 16. P 1181.
70. Precipitation of boehmite in sodium aluminate liquor / B. Dash [et al.] // Hydrometallurgy. 2009. Vol. 95. N 3/4. P. 297–301.
71. Rooymans C. J. M. Abstracts XVII th. International Congress of pure and applied chemistry. Munich, 1959. p. 155.
72. Вишняков С. Е., Коротовских Г. А., Четвертных С. А. О влиянии пульсации на выщелачивание бокситового спека проточным способом // Цветные металлы. 1984. № 8. С. 57–58.
73. Аксельруд Г. А., Абрамов В. Я. Теоретические основы расчета вторичных потерь глинозема при выщелачивании алюминатных спеков // Цветные металлы. № 2. С. 31–34.

- 74.Иванов В. П. Термический анализ минералов и горных пород. Л.: Недра, 1974. 200 с.
- 75.Певзнер И. З., Розен Я. Б., Цеховольская Д. И. О роли солей в процессе обескремнивания алюминатных растворов // Цветные металлы. 1974. № 1. С. 41–58.
- 76.Арлюк Б. И., Шнеер В. Е. Процесс спекания в производстве глинозема. М.: Metallurgy, 1970. 120 с.
77. Расчеты пиропроцессов и печей цветной металлургии / Д. А. Диомидовский [и др.]. М.: Metallurgizdat, 1963. 459 с.
- 78.Ходоров Е. И. Движение материала во вращающихся печах. М.: Промстройиздат, 1957. 64 с.
79. Аксельруд Г. А. Теория диффузионного извлечения веществ из пористых тел. Львов: ЛПИ, 1959. 234 с.
80. Левеншпиль О. А. Инженерное оформление химических процессов. М.: Химия, 1969. 621 с.

# ПРИЛОЖЕНИЕ А Акт о внедрении научных исследований в учебный процесс



**Уральский  
федеральный  
университет**  
имени первого Президента  
России Б.Н. Ельцина  
**Институт новых материалов  
и технологий**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации.  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования «Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (УрФУ).  
Институт новых материалов и технологий.

ул. Мира, 28, Екатеринбург, Россия, 620002,  
тел./факс: +7 (343) 374-53-35, +7 (343) 375-44-39  
e-mail: inmt@urfu.ru, urfu.ru

16.09.2022 № 33.20-32/148  
На № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

Утверждаю:

Директор ИНМТ,  
профессор, д.т.н.

О.Ю. Шешуков

«15» сентября 2022

## АКТ

о внедрении научных исследований в учебный процесс

Настоящий акт составлен в том, что старший преподаватель кафедры металлургии цветных металлов Кырчиков Алексей Владимирович применил полученные в ходе исследований, в рамках подготовки диссертационной работы на тему «*Исследование твердофазных взаимодействий боксита со щелочью при получении глинозема по способу низкотемпературного спекания*» научные результаты для подготовки учебного пособия **Производство глинозема** : учебное пособие / И. В. Логинова, А. В. Кырчиков ; [под общ. ред. И. В. Логиновой] ; Мин-во науки и высш. образования РФ. — 2-е изд., испр. и доп. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2020. — 224 с. ISBN 978-5-7996-3125-3.

Данное пособие прошло процедуру экспертизы учебного издания, в результате которой был получен гриф Методсовета УрФУ:

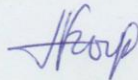
*Рекомендовано методическим советом Уральского федерального университета для студентов вуза, обучающихся по направлению 22.03.02, 22.04.02 – Металлургия.*

Научные результаты включены в изучаемый материал при проведении лекционных занятий по дисциплине «Производство глинозема и

сопутствующих элементов». Учебное пособие используется студентами при написании курсовых проектов и выпускных квалификационных работ.

Часть материала используется в рамках освоения дисциплины «Металлургия цветных металлов» в разделе «Металлургия алюминия».

Исполнитель



Кырчиков А.В.

Заведующий кафедрой

металлургии цветных металлов



Мамяченков С.В.