

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования «Уральский федеральный университет имени  
первого Президента России Б.Н. Ельцина»



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

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2022

Работа выполнена на кафедре «Металлургия цветных металлов» Института новых материалов и технологий ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

**Научный руководитель –** доктор технических наук, профессор,  
**Логинова Ирина Викторовна**

**Официальные оппоненты:** **Сабирзянов Наиль Аделевич,**  
доктор технических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, заведующий лабораторией химии гетерогенных процессов;

**Немчинова Нина Владимировна,**  
доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет», г. Иркутск, заведующий кафедрой металлургии цветных металлов;

**Земляной Кирилл Геннадьевич,**  
кандидат технических наук, доцент, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, заведующий кафедрой химической технологии керамики и огнеупоров Департамента строительного материаловедения

Защита диссертации состоится «02» декабря 2022 г. в 15:00 ч на заседании диссертационного совета УрФУ 2.6.03.08 по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=3852>

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2022 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Шопперт Андрей Андреевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### 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 высоким содержанием кремнезема ( $\text{SiO}_2 = 5-8 \%$ ) и 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 каждой тонны 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 способа спекания – до 1,5 т КШ на 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 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 спекания 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 результате чего значительное количество кремния переходит в раствор и требуются последующие операции очистки, т. е. обескремнивание алюминатного раствора в несколько стадий.

Для снижения себестоимости и повышения конкурентоспособности предприятий, производящих глинозем из низкокачественных руд, например 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 за счет применения на этапе спекания низкотемпературного способа при 300-400 °С, снижения потерь дорогостоящих соединений (глинозема и щелочи) с удаляемым красным шламом при выщелачивании бокситового спека и комплексной переработки боксита и технологических растворов.

Таким образом, актуальность работы заключается во влечении в переработку низкокачественного сырья, минимизации при этом энергетических затрат на этапе спекания бокситов с соединениями натрия, 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.

Над проблемой комплексной переработки бокситового сырья и использования красных шламов работали отечественные ученые: К.И. Байер, Н.С. Курнаков, А.Н. Кузнецов, Е.И. Жуковский, А.А. Яковкин, И.С. Лилеев, В.А. Мазель, Ф.Н. Строков, Л.П. Ни, А.И. Лайнер, Н.И. Еремин, В.М. Сизяков, В.Д. Пономарев, В.С. Сажин, А.И., Беляев, Н.С., Грейвер, Ю.А. Лайнер, Ю.В. Баймаков и многие другие представители научно-исследовательских организаций и проектных институтов, таких как: ВАМИ, ИТЦ РУСАЛ, СФУ, Института твердого тела УрО РАН (Н.А. Сабирзянов, С.П. Яценко), ИРННТУ, «Механобр», Институт металлургии и материаловедения РАН им. А.А. Байкова, Санкт-Петербургский горный университет (В.М. Сизяков и др.).

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 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 также 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 со щелочью, 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 топохимическими, 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 научного 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;

- выполнения 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 (XRD), термический, ИК-спектроскопический, рентгено-флуоресцентный (XRF) методы анализа, а также энергодисперсионная рентгеновская 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, а также получить красный шлам с минимальным содержанием гидроалюмосиликата натрия (ГАСН), а следовательно, и оксида натрия.

#### **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, 2019);

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, разработке 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, из них 5 статей – в изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ и входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus; 1 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 124 страницах машинописного текста, содержит 61 рисунок и 31 таблицу.

#### **Благодарности**

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

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** приведена актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования, научная новизна, практическая значимость, положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** проведен анализ современных технологий переработки алюминиевого сырья и новых разработок для алюминийсодержащего сырья среднего и низкого качества.

Представлены сведения по переработке низкокачественных бокситов по способу спекания с содой; рассмотрен химизм процесса и качество получаемых спеков. Показано поведение основных компонентов спека при выщелачивании; описаны стадии обескремнивания алюминатных растворов в соответствии с диаграммой полей кристаллизации ГАСН в зависимости от концентрации щелочи в растворе и температуры для высокомодульных растворов.

Рассмотрена возможность комплексной переработки бокситов, приведены основные области использования шламов глиноземного производства.

Применение технологической схемы комплексной переработки бокситового сырья Среднетиманского месторождения (альтернативная способу Байера) позволяет наряду с традиционным металлургическим глиноземом получать

концентрат РЗМ и железа, который предлагается направлять на извлечение ценных компонентов, получение чугуна, высокотитанистого шлака и ферротитана.

Показана необходимость и принципиальная возможность снижения углеродного следа в глиноземной промышленности.

Во **второй главе** приведены результаты исследования химического и минералогического составов боксита Среднего Тимана, который являлся основным объектом исследования, а также основные результаты термодинамических расчетов и особенности взаимодействия основных минералов бокситов с каустической щелочью при низкотемпературном спекании.

Приведено исследование свойств твердых остатков и фазовых превращений гематита при спекании с каустической щелочью.

Для боксита Среднего Тимана были определены главные минералы: бемит; гематит; диаспор; кварц; рутил; шамозит; и химический состав (таблица 1).

Таблица 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

Все минералы, за исключением рутила, вступают во взаимодействие с каустической щелочью, и были выбраны для дальнейших исследований.

В процессе спекания происходит взаимодействие глинозема и кремнезема в составе кварца, каолинита и шамозита.

Термодинамическая оценка вероятности протекания реакций спекания с каустической щелочью основных минералов бокситов была выполнена при помощи прикладного пакета программ «HSC Chemistry» путем построения зависимости изменения энергии Гиббса от температуры. Для изучаемых минералов показано отрицательное значение энергии Гиббса для реакций из взаимодействия с каустической щелочью в диапазоне температур 120-500 °С.

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. Количественный состав фаз в данной золе, определенный при помощи метода Ритвельда, представлен в таблице 3.

Таблица 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 3 – Полуколичественное определение фазового состава золы уноса методом Ритвельда

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

При температуре спекания 115 °С в спеке обнаруживается новая фаза содалита, при этом не прореагировавшими остались только муллит и кварц, которые являются более упорными. При 200 °С кварц, муллит и каолинит полностью переходят в содалит и силикат натрия.

Для количественной оценки эффективности взаимодействия алюмосиликатов (в первую очередь каолинита) с каустической щелочью, полученный в результате сплавления спек подвергался выщелачиванию в 10 % растворе серной кислоты для перевода всех соединений натрия в раствор (рисунок 1).

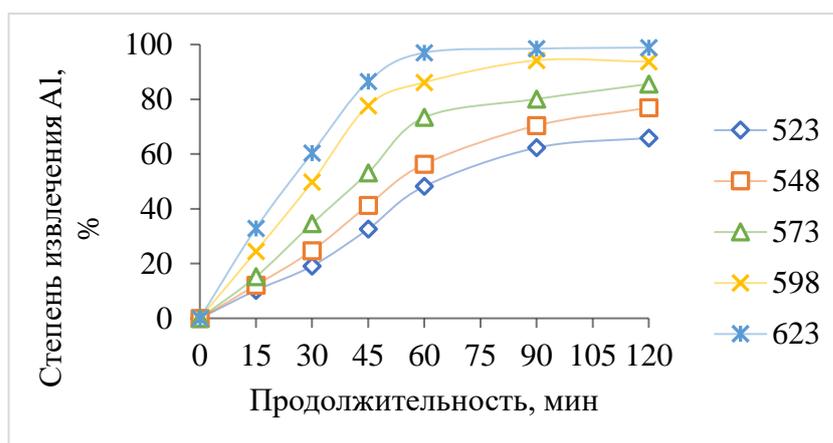


Рисунок 1 – Кинетические кривые извлечения алюминия при сплавлении золы уноса с каустической щелочью

Как видно из рисунка 1 для полного вскрытия алюмосиликатов необходима температура сплавления более 300 °С. Графическим методом была определена кажущаяся энергия активации процесса при различных степенях извлечения алюминия (таблица 4).

Таблица 4 – Значения кажущейся энергии активации взаимодействия алюминийсодержащих минералов (каолинит) золы уноса с каустической щелочью

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

Полученные значения кажущейся энергии активации указывают на значительное влияние температуры на скорость протекания процесса, а следовательно, на кинетические затруднения, что указывает на кинетический режим 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.

Также были проведены исследования по сплавлению с каустической щелочью при различных температурах и продолжительности процесса спекания искусственно синтезированного бемита с последующим выщелачиванием спека водой (рисунок 2).

По кинетическим кривым на рисунке 2 видно, что практически полное растворение бемита наблюдается уже при 150 °С после 1 ч спекания. В автоклаве в обратном щелочно-алюминатном растворе с конечным модулем ниже 1,6 ед. для полного растворения бемита требуется температура выше 180 °С. Таким образом, использование твердой щелочи, а не раствора, позволяет проводить процесс более интенсивно.

В работе было проведено спекание  $Fe_2O_3$  с NaOH в соотношении 1:1 при 300, 500 и 700 °С (образец 300, 500 и 700, соответственно) с последующим выщелачиванием дистиллированной водой при 80 °С в течение 3 часов и промывкой, сушкой при 110 °С в течение 8 часов.

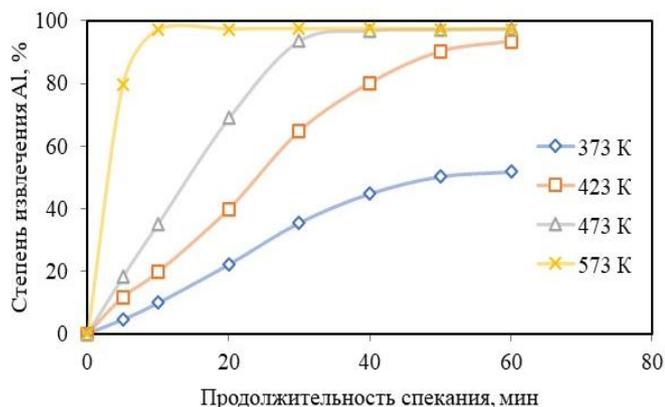


Рисунок 2 – Кинетические кривые извлечения алюминия при сплавлении бемита с каустической щелочью

На рисунке 3 показаны микрофотографии образца 300 с увеличением 500х (а), 1500х (б), 2500х (в), 3000х (г), 5000х (д), 10000х (е) для определения морфологии и размера частиц.

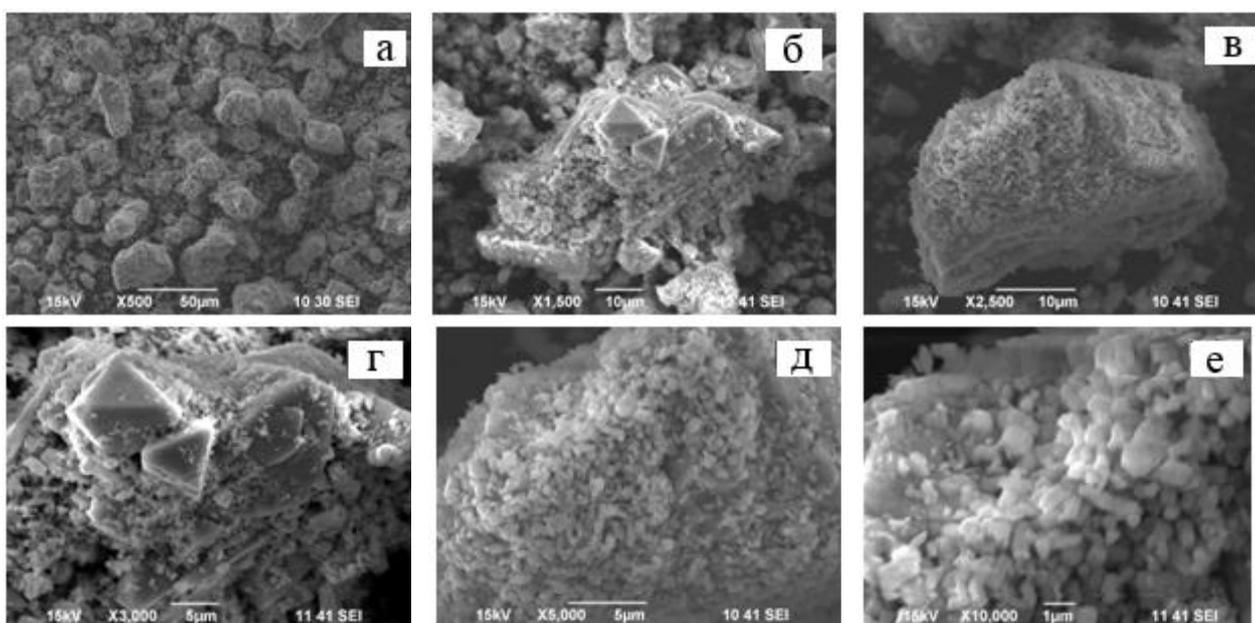


Рисунок 3 – Микрофотографии образца 300 с увеличением а) 500, б) 1500, в) 2500, г) 3000, д) 5000, е) 10000

На рисунке 3 видно, что частицы образца 300 представляют собой агломераты частиц размером менее 1 мкм (рисунок 3е), однако также присутствуют крупные частицы (рисунок 3г), которые, по-видимому, являются непрореагировавшим гематитом.

Частицы образца 500 являются более крупными (рисунок 4а) от 1 до 10 мкм, но при этом уже не наблюдаются крупные частицы гематита. Сами частицы являются более окристаллизованными.

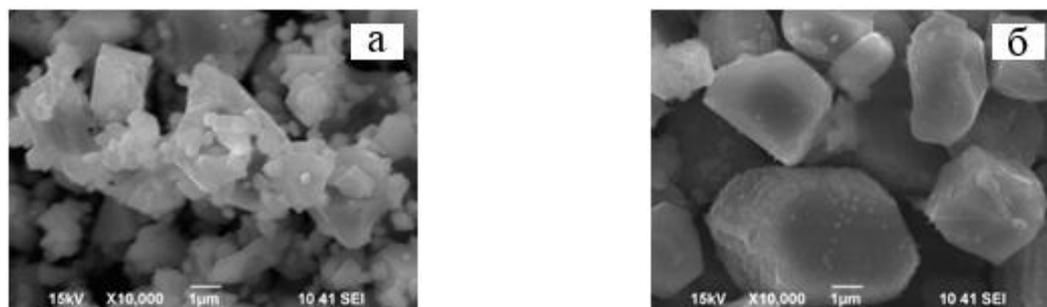


Рисунок 4 – Микрофотографии образца 500 (а) и 700 (б) с увеличением 10000х

Частицы образца, полученного при 700 °С (рисунок 4б), 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 поверхности образца.

С использованием рентгенофазового анализа в образце шлама 300 подтверждено наличие маггемита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , на что указывают межплоскостные отражения 1,4815Å и 5,6829Å. Образец 500 отображает сильно выраженную фазу маггемита, на что указывают три основных отражения 1,474, 1,606, 1,708Å. Образец 700 соответствует фазовому составу  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Определена удельная площадь поверхности образцов 300, 500 и 700 методом БЭТ (таблица 5). Очевидно, что при спекании выше 500 °С происходит резкое снижение удельной площади поверхности.

Таблица 5 –Определение удельной площади поверхности образцов 300, 500 и 700

Параметр	Образец		
	300	500	700
Удельная 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

Результаты ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье образцов шлама показаны на рисунке 5. В образце 700 наблюдается появление четко выраженного максимума 841,95 см<sup>-1</sup>, соответствующего деформационным колебаниям связи δН-О-Fe, характерной для гидроксидной формы химических соединений. 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.

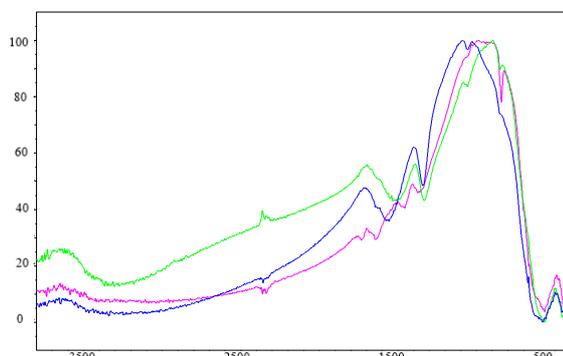
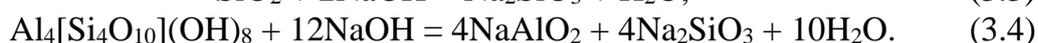
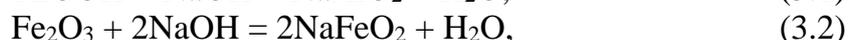


Рисунок 5 – Сравнение ИК-спектров трех образцов:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  спекание при  $300\text{ °C}$  – зелёный, спекание при  $500\text{ °C}$  с последующим до  $300\text{ °C}$  – синий, спекание при  $700\text{ °C}$  – фиолетовый

В третьей главе приведены результаты исследования низкотемпературного спекания с каустической щелочью бокситов Среднего Тимана. Приведены рекомендуемые параметры процесса спекания для максимального извлечения алюминия с изменяемыми параметрами: продолжительность и температура спекания; продолжительность и отношение количества  $\text{NaOH}$  к бокситу.

В результате сплавления боксита с каустической щелочью происходят основные химические взаимодействия (3.1)-(3.4):



По рентгенограммам спеков видно, что основными фазами являются алюминат и феррит натрия, что также подтверждает результаты термодинамических исследований (рисунок 6).

При температуре  $300$  и  $500\text{ °C}$  наблюдается фаза гидроксида натрия, который, скорее всего, еще не успел прореагировать, а при  $700\text{ °C}$  данная фаза исчезает. Также при  $700\text{ °C}$  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. Данные изменения, несомненно, должны сказаться на свойствах получаемого красного шлама и на степени извлечения алюминия в раствор при последующем выщелачивании, что показано на рисунке 7.

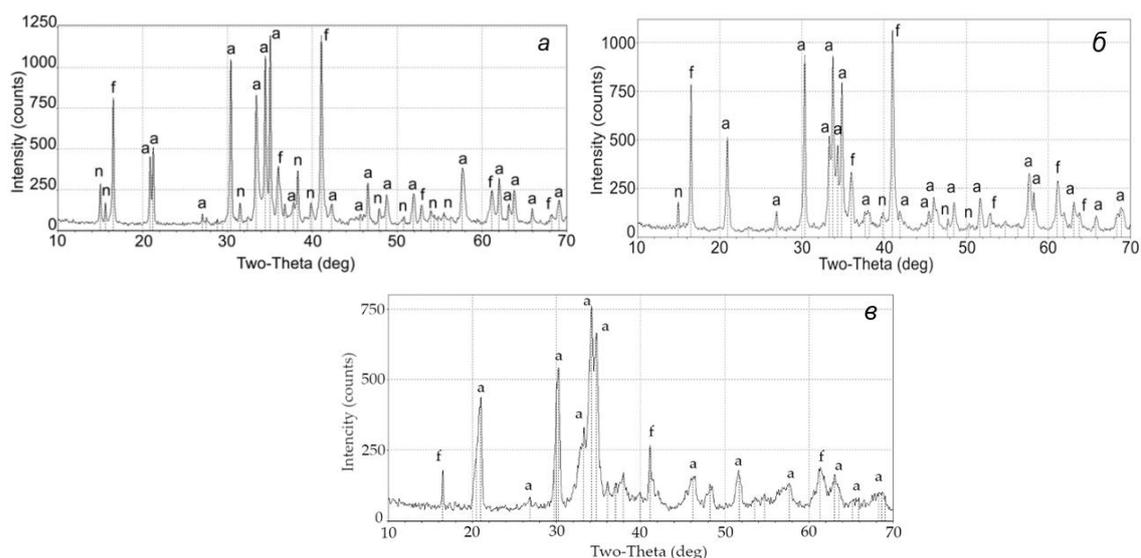


Рисунок 6 – Рентгенограммы спеков: спек, полученный при 300 °С (а); спек, полученный при сплавлении при 500 °С (б); спек, полученный при сплавлении при 700 °С (с), где буквами обозначены: а – алюминат натрия; f – феррит натрия; n – гидроксид натрия.

На данным, представленным на 7 рисунке, видно, 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.

При дальнейшем повышении температуры начинают взаимодействовать кварц и шамозит, 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 (ГАСН). 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.

Данные по извлечению алюминия обрабатывали при помощи встроенного в программу Statistica метода анализа с нейронными сетями. Лучше всего для описания полученных данных подошел многослойный персептрон 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 программы Statistica показаны на рисунке 7.

С повышением температуры спекания до 250-300 °С идет увеличение степени извлечения до 97%, затем значение падает, что связано с началом интенсивного перехода кремнезема в раствор и образования ГАСН. Полное вскрытие бемита заканчивается за 30 минут.

Указанные наблюдения подтверждаются анализом красного шлама, полученного при 300 и 400 °С (таблица 6), где видно, что при более высокой температуре увеличивается содержание в твердом остатке алюминия и натрия. Также в таблице 6 для примера приводится состав отвального красного шлама

процесса Байера, где наблюдается повышенное содержание алюминия, кремния и натрия.

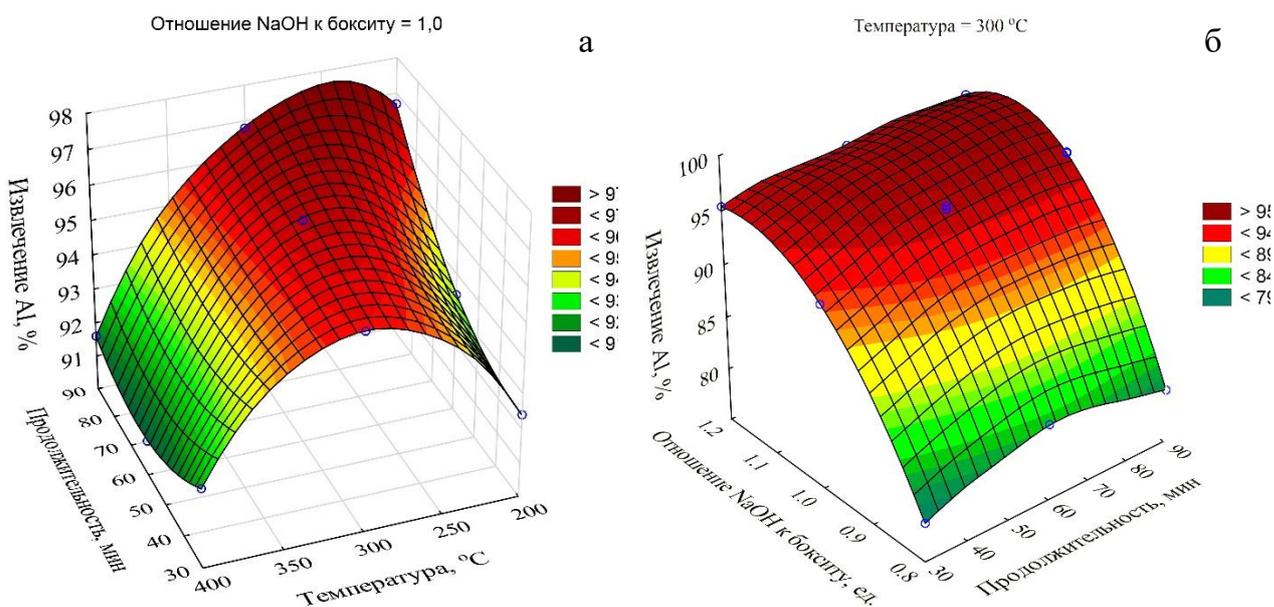


Рисунок 7 – Поверхности отклика для зависимости извлечения алюминия от продолжительности и температуры спекания (а) и от продолжительности и отношения NaOH к бокситу (б)

Таблица 6 – 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 °C	1,53	3,87	67,80	2,93	6,88	1,50	12,84
Спекание со щелочью при 400 °C	2,50	7,02	66,83	5,30	6,78	1,48	7,10

Кинетические кривые (рисунок 8) показывают, что при 350 °C (623 К) процесс спекания с алюминийсодержащими минералами боксита завершается уже через 10 минут, при температурах ниже 300 °C 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.

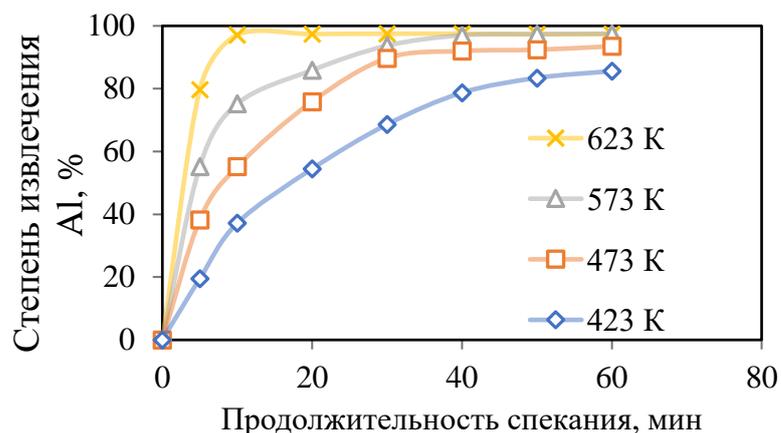


Рисунок 8 – Кинетические кривые для извлечения алюминия из бокситов при их спекании с каустической щелочью с последующим водным выщелачиванием

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 использовали уравнение Ерофеева-Колмогорова:  $\alpha = 1 - e^{-(k \cdot \tau^n)}$ ; 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 может быть представлено в следующем виде:  $\ln(-\ln(1 - \alpha)) = \ln k + n \cdot \ln \tau$ . После математических преобразований данных построили зависимость  $\ln[-\ln(1 - \alpha)] - \ln \tau$  для извлечения алюминия из боксита. Как видно по результатам, представленным на рисунке 9, 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, а также на изменение механизма реакции.

После вскрытия боксита и извлечения алюминия в раствор, получается побочный продукт – красный шлам. Далее сравнивали минералогический и химический составы отвальных красных шламов и шламов низкотемпературного спекания. Показано, что промышленный 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 и осаждением ГАСН. При этом красные шламы, полученные при сплавлении боксита с каустической щелочью, в качестве основной фазы содержат маггемит и проявляют магнитные свойства (таблица 7).

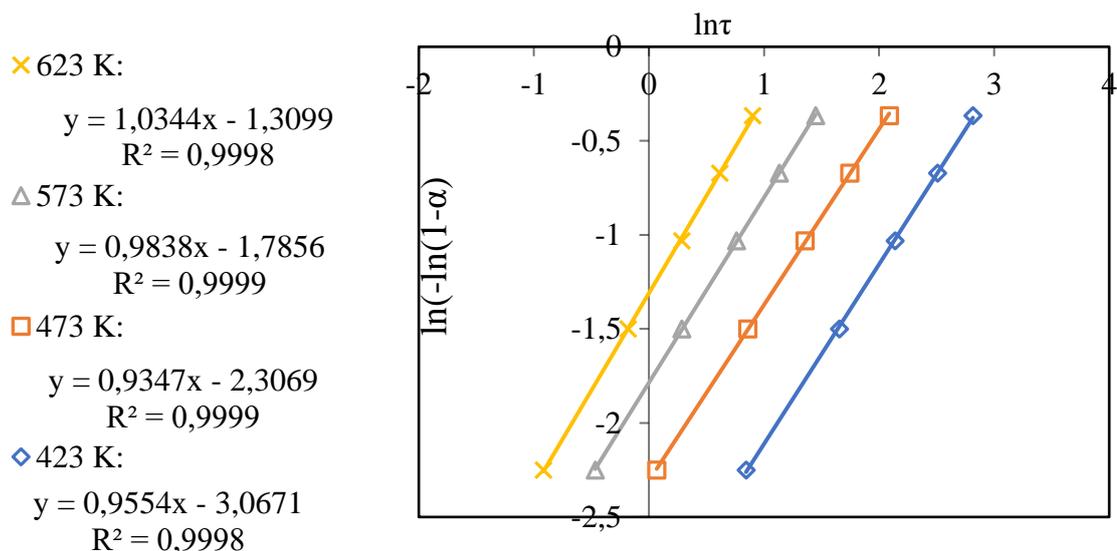


Рисунок 9 – Зависимость  $\ln(-\ln(1-\alpha)) - \ln\tau$  для извлечения алюминия из боксита

Таблица 7 – Химический состав различных видов красного шлама

Красный шлам	Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	Объем пор $\times 10^{-3}$ , см <sup>3</sup> /г	VSM намагниченность при 10kOe, эму/г
Отвальный красный шлам процесса Байера	22,51	38,70	не магнитен
Спекание при 300 °С	54,97	76,40	19
Спекание при 500 °С	51,77	70,60	20
Спекание при 700 °С	6,40	13,30	не магнитен

Далее исследовали возможность кондиционирования отвального красного шлама путем его сплавления с каустической щелочью. В процессе обескремнивания при выщелачивании бокситов 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 8). Для доизвлечения глинозема красный шлам спекали 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 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

Максимальное извлечение алюминия в раствор получили при дозировке щелочи 1:1 по массе. Химический состав получившегося обработанного шлама приведен в таблице 9.

Таблица 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

Остаточное количество щелочи и глинозема может говорить о не полном вскрытии ГАСН. Для дальнейшего снижения глинозема в красном шламе применяли добавку CaO при спекании в размере 10-30 % от массы боксита, в результате содержание Na<sub>2</sub>O уменьшается до 0,15 % (таблица 10).

Таблица 10 – 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.
Низкотемпературный шлам + 30% CaO	0,15	5,91	38,56	6,24	32,71	4,98	0,35	11,32
Красный шлам отвальный, после спекания + 30% 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.

Добавка CaO при спекании красного шлама дает положительный результат в плане снижения Na<sub>2</sub>O и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в обработанном отвальном шламе. Удаётся разрушить ГАСН и перевести ценные компоненты (щелочь и алюминий) в раствор.

В **четвертой главе** предложена принципиальная технологическая схема переработки боксита методом низкотемпературного спекания со щелочью с получением кондиционного красного шлама (рисунок 10).

Процесс вскрытия бемита может протекать также во 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 10). После распыления для завершения процесса спекания предусмотрена дополнительная выдержка при температуре 200-300 °С. В результате спек будет представлять собой порошок, не требующий дополнительного измельчения. 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.

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 повышает 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, что позволяет сократить энергозатраты на стадии кальцинации более, чем на 30 %.

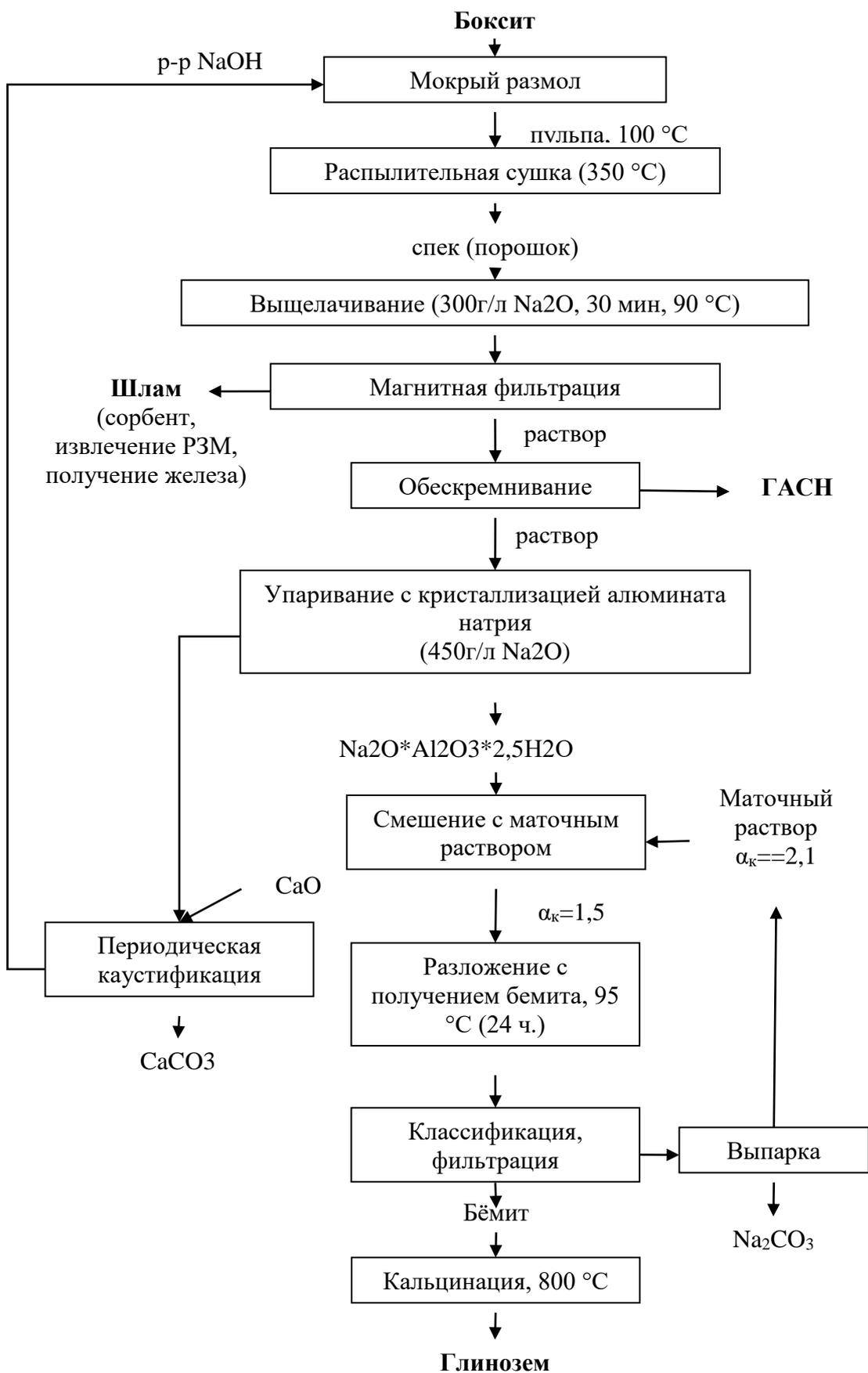


Рисунок 10 – Предлагаемая технологическая схема переработки боксита методом низкотемпературного спекания со щелочью с получением кондиционного красного шлама

По результатам полученных данных по вскрытию шламов действующих предприятий, предложена схема (рисунок 11). Кремнезем в красных шлаках находится в виде гидроалюмосиликата натрия, который вскрывается спеканием со щелочью. Гидроалюмосиликаты натрия обладают стойкостью в щелочных растворах, имеют малую растворимость и для их вскрытия предлагается совместно со щелочью на спекание дозировать известняк или известь (шлам+известь+щелочь). Полученный спек выщелачивается водой, поступающий с ветки способа Байера. Отделяемый шлак обладает магнитными свойствами и его направляют на магнитную сепарацию с выделением двух фракций. 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. Получаемый алюминатный раствор подвергают обескремниванию с добавлением  $CaO$ . Очищенный раствор направляется в процесс Байера.

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

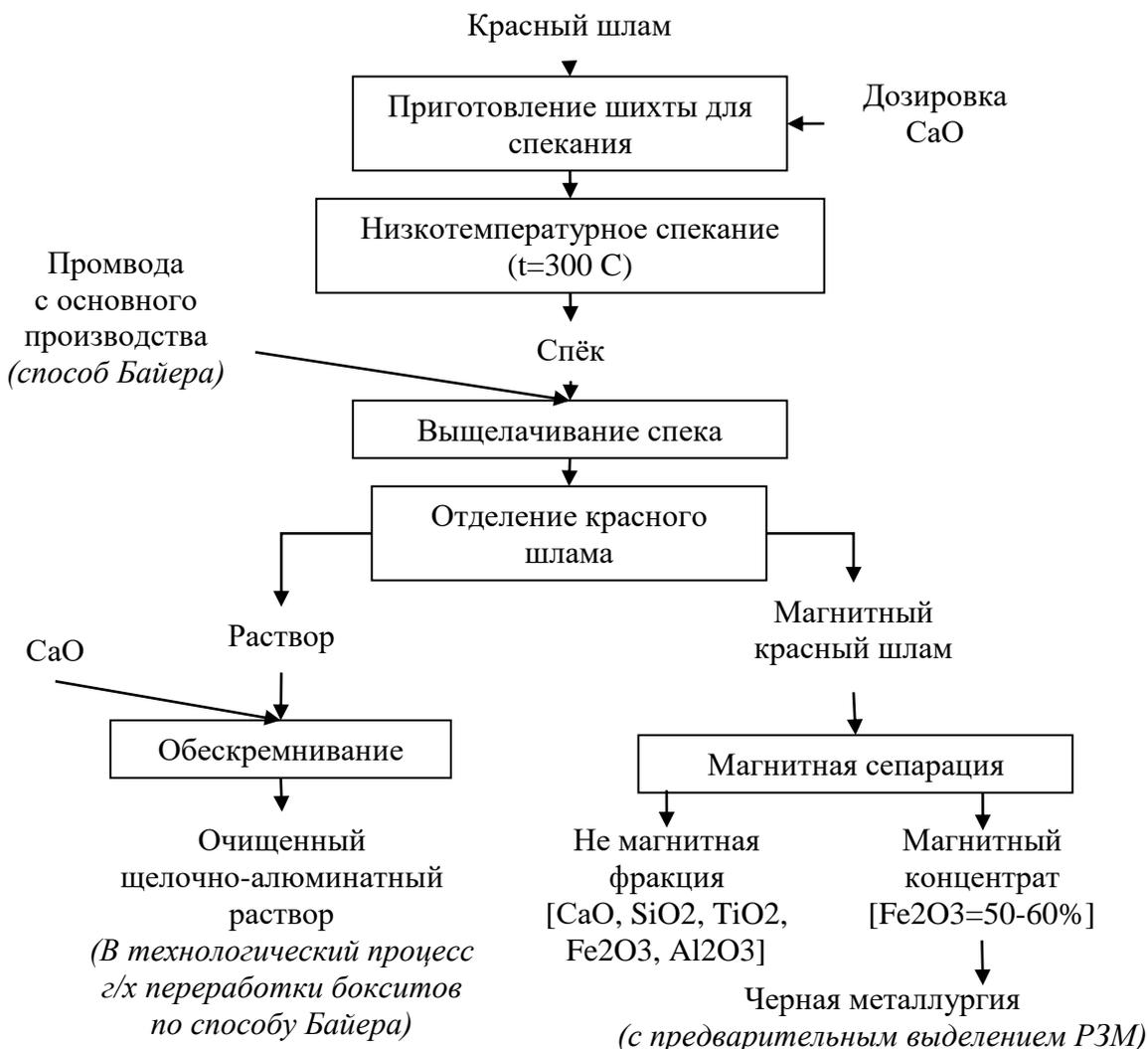


Рисунок 11 – Предлагаемая технологическая схема переработки шлама уральских глиноземных заводов методом низкотемпературного спекания со щелочью и  $CaO$  с получением кондиционного красного шлама

## 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  $Al_2O_3$  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  $Na_2O = 0,5-0,15 \%$  и  $Fe_2O_3 = 66,93-50,14 \%$  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 ( $Fe_2O_3=50-60 \%$ )

### **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 аппаратно-технологическую схему выщелачивания спека; подобрать основное и вспомогательное оборудование.

Использование разработанной технологии в промышленности позволит значительно повысить извлечение  $Al_2O_3$  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.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

### **СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

**Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определённых ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ:**

1. Shoppert, A. Selective Scandium (Sc) Extraction from Bauxite Residue (Red Mud) Obtained by Alkali Fusion-Leaching Method / A. Shoppert, I. Loginova, J.

Napol'skikh, **A. Kyrchikov**, L. Chaikin, D. Rogozhnikov, D. Valeev // *Materials*. – 2022. – Vol. 15(2) – P. 433; 1 п.л./0,1 п.л. (Web of Science, Scopus).

2. Loginova, I.V. The Study of the Magnetic Properties of Red Mud from Alumina Production after Alkaline Treatment / I.V. Loginova, **A.V. Kyrchikov** // *Solid State Phenomena*. – 2021. – Vol. 316. – P. 673–677; 0,2 п.л./0,1 п.л. (Scopus).

3. Loginova, I.V. Complete processing of the high-iron content red mud / I.V. Loginova, **A.V. Kyrchikov** // *Materials Science Forum*. – 2019. – Vol. 946 MSF. – P. 569-574; 0,4 п.л./0,2 п.л. (Scopus).

4. Логинова, И.В. Красные шламы глиноземного производства как высокожелезистое сырье для черной металлургии / И.В. Логинова, А.А. Шопперт, **А.В. Кырчиков**, С.Ф. Ордон, И.С. Медянкина // *Сталь*. – 2016. – № 1. – С. 67-70; 0,3 п.л./0,1 п.л.

*Loginova, I.V. Using iron-rich red mud from alumina production at steel plants / I.V. Loginova, A.A. Shoppert, A.V. Kyrchikov, S.F. Ordon, I.S. Medyankina // Steel in Translation. – 2016. – Vol. 46(1). – P. 74-77; 0,3 п.л./0,1 п.л. (Scopus).*

5. Логинова, И.В. Изучение вопроса комплексной переработки бокситов Среднетиманского месторождения / И.В. Логинова, **А.В. Кырчиков**, В.А. Лебедев, С.Ф. Ордон // *Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия*. – 2013. – № 1. – С. 27-32; 0,4 п.л./0,1 п.л.

*Логинова, И.В. Investigation into the Question of Complex Processing of Bauxites of the Srednetimanskoe Deposit / I.V. Loginova, A.V. Kyrchikov, V.A. Lebedev, S.F. Ordon // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2013. – Vol. 54(2). – P. 143-147; 0,4 п.л./0,1 п.л. (Scopus).*

#### **Патенты:**

6. Патент 2494965 РФ. Способ переработки бокситов на глинозем: опубл. 10.10.2013 / И.В. Логинова, Ю.Н. Логинов, **А.В. Кырчиков**; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО «УрФУ». – *Изобретения. Полезные модели*. -Бюл. № 28. 2013. – 6с.

#### **Другие публикации:**

7. Беавоги, М.К. Физико-химическая и минералогическая характеристика некоторых бокситов западной Африки / М.К. Беавоги, **А.В. Кырчиков** //

Материалы Международной научной конференции, посвященной 80-летию С. С. Набойченко. – 2022. – С. 263-268; 0,2 п.л./0,1 п.л.

8. Логинова И.В. Изучение магнитных свойств красного шлама глиноземного производства после щелочной обработки / И.В. Логинова, **А.В. Кырчиков** // Труды VI Всероссийской научно-технической конференции Пром-Инжиниринг-2020. – 2020. – С. 236-239; 0,2 п.л./0,1 п.л.

9. **Кырчиков А.В.** Получение сырья для черной металлургии из промышленных отходов глиноземного производства / А.В. Кырчиков, И.В. Логинова // Материалы 1-ой международной интерактивной научно-практической конференции «Инновации в материаловедении и металлургии». – 2012. – С. 126-127; 0,1 п.л./0,05 п.л.

10. **Кырчиков А.В.** Изучение вопроса безавтоклавного вскрытия бокситов Средне-Тиманского месторождения / А.В. Кырчиков, И.В. Логинова // Материалы 1-ой международной интерактивной научно-практической конференции «Инновации в материаловедении и металлургии». – 2012. – С. 128-129; 0,1 п.л./0,05 п.л.

