

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС"» Министерства образования и науки Российской Федерации

На правах рукописи

ШИРЯЕВА Елена Владимировна

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВКИ КРАСНОГО ШЛАМА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ АГЛОМЕРАТА С ЦЕЛЮ ПОВЫШЕНИЯ ЕГО ПРОЧНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

Специальность 05.16.02 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов»

Диссертация на соискание  
ученой степени кандидата  
технических наук

Научный руководитель –  
кандидат технических наук,  
Г.С. ПОДГОРОДЕЦКИЙ

МОСКВА, 2015 г.

## Оглавление

1. Современные представления о процессе агломерации, практика использования при производстве агломерации различных упрочняющих добавок. Критический анализ характеристик красного шлама текущего производства, а также методов его утилизации в черной металлургии.....	9
1.1. Общие сведения о процессе агломерации .....	9
1.2 Влияние структуры агломерата на его свойства .....	11
1.3 Влияние минералогического состава агломерата на его свойства.....	12
1.3.1 Способы интенсификации процесса агломерации.....	14
1.3.2 Добавка извести и ее роль в процессе агломерации .....	15
1.3.3 Использование шламоизвестковой смеси при агломерации .....	17
1.3.4 Использование ферритных смесей .....	17
1.3.5 Использование легкоплавких смесей эвтектического состава .....	18
1.3.6 Использование горных пород и легкоплавких отходов металлургического производства.....	19
1.3.7 Использование хлорирующих добавок.....	20
1.3.8 Использование продуктов коксохимического производства.....	20
1.3.9 Использование добавок на основе полимеров .....	21
1.4 Красные шламы .....	22
1.4.1 Общая характеристика красных шламов.....	22
1.4.2 Методы переработки красного шлама .....	25
1.4.2 Использование красного шлама в металлургии .....	26
1.4.3 Регенерация щелочи из красных шламов.....	30
1.5 Выводы по главе.....	34
2. Материалы и методы исследования .....	35
2.1 Описание основных методов исследования .....	35
2.1.1. Отбор проб .....	35
2.1.2. Атомно-эмиссионный анализ.....	35
2.1.3 Оптическая микроскопия .....	37
2.1.4. Мессбауэровская спектроскопия Fe <sup>57</sup> в изучении фазового состава железорудного сырья.....	38
2.1.5 Рентгеноспектральный электроннозондовый микроанализ.....	39
2.2 Исследование химических, минералогических и металлургических свойств красного шлама «Уральского алюминиевого завода».....	40
2.2.1. Химический анализ шламов «Уральского алюминиевого завода».....	40
2.2.2. Исследование фазового состава шлама.....	45
2.2.2.1. Оптическая микроскопия .....	45
2.2.2.2 Рентгенография .....	46
2.2.2.3 Рентгеноспектральный микроанализ .....	47
2.2.2.4. Мессбауэровская спектроскопия .....	51
2.2.3. Металлургические свойства красного шлама .....	56
2.2.3.1. Магнитная сепарация красного шлама .....	56
2.2.3.2. Магнетизирующий обжиг красных шламов.....	57
2.2.3.3. Определение восстановимости красных шламов.....	63
2.3 Выводы по главе.....	69
3. Проведение лабораторных спеканий с добавками низкощелочного красного шлама на ОАО «Уральская сталь» .....	70
3.1 Предпосылки исследований .....	70
3.2 Планирование эксперимента.....	70
3.3 Изучение гранулометрического состава окомкованной шихты.....	74
3.4 Исследование термических особенностей окомкованной шихты с добавками низкощелочного красного шлама .....	76

3.5	Спекание агломерационной шихты основностью 1,6 .....	79
3.6	Изучение фазового состава и структурных особенностей агломератов с добавками низкощелочного красного шлама .....	85
3.7	Изучение металлургических свойств агломерата с добавками низкощелочного красного шлама.....	90
3.7.1.	Определение интервала размягчения образцов агломератов .....	90
3.8	Результаты полупромышленных испытаний на ОАО «Уральская Сталь» .....	94
3.9	Выводы по главе.....	97
4	Проведение лабораторных спеканий с добавками красного шлама на ОАО «Северсталь»	98
4.1.	Методика проведения испытаний .....	98
4.2.	Изучение влияния добавки низкощелочного красного шлама на состав и структуру окомкованной агломерационной шихты.....	101
4.3	Спекание агломерационной шихты основностью 1,2 .....	103
4.3.1	Изучение фазового состава и структурных особенностей агломератов основности 1,2 с добавками низкощелочного красного шлама .....	107
4.3.2	Изучение металлургических свойств агломерата с добавками низкощелочного красного шлама .....	108
4.4	Спекание агломерационной шихты основностью 1,6 .....	111
4.4.1	Изучение фазового состава и структурных особенностей агломератов основности 1,6 с добавками низкощелочного красного шлама .....	112
4.5	Выводы по главе.....	116
5	Основные научные и практические результаты диссертационной работы.....	117
	Список использованной литературы.....	119

## ВВЕДЕНИЕ

## АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ ИССЛЕДОВАНИЯ:

На сегодняшний день в Российской Федерации и в целом в мире, сложилась ситуация, когда из-за ограниченных запасов высококачественных бокситов в нашей стране для получения глинозема вовлекается сырье пониженного качества. В результате чего не только ухудшаются технико-экономические показатели производства, но и увеличивается количество образующихся отходов. Глиноземные предприятия за последние годы накопили по оценкам специалистов порядка 2,7 млрд. тонн техногенного сырья, которое не находит промышленного применения. Захоронения промышленных сбросов наносят непоправимый урон окружающей среде, а также предприятия обязаны затрачивать огромные деньги за содержание полигонов и шламохранилищ. Одним из направлений решения вопросов охраны окружающей среды от вредного воздействия промышленных отходов является разработка и внедрение различных безотходных, комплексных технологических схем. Рассмотренные в работе красные шламы - отходы алюминиевой промышленности представляют собой не утилизируемые отходы, образующиеся после переработки бокситов занимающие огромные пространства земли, а содержание в данном виде техногенного сырья 35 % Fe делает его привлекательным для использования в качестве сырья в черной металлургии. Исследования, проводимые ранее предлагали утилизацию красного шлама без дополнительной предварительной подготовки, что вызывало сложности, поскольку красный шлам содержит в своем составе до 5 %  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$ .

## ЦЕЛЬ РАБОТЫ:

Целью настоящей работы является изучение влияния добавок низкощелочного красного шлама на минералогический состав и металлургические свойства агломератов из руд различного генезиса.

Для комплексного решения поставленной цели решались следующие задачи:

- изучение генетического строения железных руд, используемых на различных металлургических предприятиях РФ
- изучение химических, минералогических свойства исходного красного шлама глиноземного производства
- поиск оптимальной концентрации добавки в шихту низкощелочного красного шлама
- выявление минерального состава шлаковой составляющей агломерата на его прочностные характеристики и металлургические свойства

#### НАУЧНАЯ НОВИЗНА:

- Установлено влияние комплекса показателей, а именно: генетического типа руд, основности агломерата, количества вводимой добавки на конечные технологические свойства спеченного агломерата.
- Впервые показано, что при основности агломерата выше 1,6 добавка низкощелочного красного шлама меняет направление минералообразования и интенсифицирует образование ферритов кальция, способствующих упрочнению агломерата, на примере крупнейших металлургических предприятий полного цикла, использующих при производстве агломерата руды различного генетического типа.
- Впервые показано влияние добавок низкощелочного красного шлама на минералогические особенности агломератов, спеченного из руд различного генезиса. Установлено, что изменение направления минералообразования происходит для руд различного генезиса с учетом их индивидуальных особенностей, а главное в определенном интервале основности.
- Экспериментально показано, что помимо основности агломерата на направление минералообразования влияет процент добавки шлама в аглошихту.
- В настоящей работе впервые низкощелочной красный шлам, рассмотрен как расплавообразующий компонент. Все предыдущие работы рассматривали использование красного шлама в процессе агломерации только с т.зр. его утилизации.
- Впервые установлено определяющее влияние низкощелочного красного шлама на процессы минералообразования, протекающие в ходе спекания офлюсованного железорудного агломерата. По данным рентгеноспектрального микрозондирования в составе конечной связки – носителя прочности агломератов обнаружены ферриты кальция, когда как при спекании аналогичных агломератов без добавок шлама основным типом связки было хрупкое стекло.

#### ОСНОВНЫЕ ЗАЩИЩАЕМЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ:

1. Результаты лабораторных спеканий агломерата, проведенных в различных заводских исследовательских лабораториях ведущих металлургических предприятий России;
2. Результаты полу-промышленных ящичных спеканий агломерата;
3. Механизм формирования различных типов связки агломератов при введение в промышленную агломерационную шихту различных добавок низкощелочного красного шлама;
4. Результаты анализа влияния генетического типа руд на физико-механические характеристик агломерата с различными добавками низкощелочного красного шлама

5. Практические рекомендации по улучшению качества выпускаемого агломерата для различных агломерационных цехов для ведущих металлургических предприятий

#### ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ:

1. На основе лабораторных и опытно-промышленных испытаний показано, что для условий работы агломерационного цеха ОАО «Уральская Сталь» с целью интенсификации процесса спекания агломерата и придания ему повышенной прочности целесообразно вводить подготовленный измельченный низкощелочной красный шлам в количестве 5% сверх основной массы шихты. В этом случае возможно получение агломерата с прочностью на 7,3%(абс) превосходящей базовую прочность промышленного агломерата, в тоже время истираемость снижается на 1,1% (абс). Предварительное измельчение низкощелочного красного шлама возможно в щековых дробилках, установленных в корпусе измельчения известняка. Низкощелочной красный шлам целесообразно вводить в аглошихту из бункера УОШ в смеси со шламом УОШ, что обеспечит дополнительную гомогенизацию мелкодисперсного материала. Как показали проведенные исследования увеличение прочности агломерата при вводе в шихту низкощелочного красного шлама объясняется сменой основной рудной связки, а именно заменой силикатной связки на более прочную ферритную.
2. На основе лабораторных данных установлено, что для условий работы агломерационного цеха ОАО «Северсталь» возможно получение более качественного агломерата по сравнению с базовым при условии ввода подготовленного измельченного низкощелочного красного шлама в количестве 7% при одновременном условии увеличения основности промышленного агломерата до 1,6. В этом случае возможно сократить время спекания на 6,1% (отн.), а также увеличить удельную производительность по годному на 12,5% (отн.), при увеличении прочности готового агломерата на 1,4% (абс).
3. Разработанная технология упрочнения спеченного агломерата позволяет без существенных капитальных затрат получить продукцию отличающуюся повышенными физико-механическими характеристиками.
4. Предлагаемый в работе способ утилизации красных шламов текущего производства в процессе агломерации снизит антропогенную нагрузку на окружающую среду, и затраты перерабатывающих предприятий, которым не надо будет уплачивать штрафы за складирование опасных хвостов производства.

### НА ЗАЩИТУ ВЫНОСЯТЬСЯ:

1. Результаты лабораторных и опытно-промышленных испытаний по спеканию агломерата различной основности с добавками низкощелочного красного шлама
2. Особенности минералогического состава агломератов, спеченных из руд различного генетического типа с различными процентными добавками низкощелочного красного шлама
3. Практические рекомендации крупнейшим металлургическим предприятиям полного цикла по интенсификации процесса спекания агломерационной шихты и получения продукции, обладающей повышенными механическими свойствами и физико-химическими показателями

### АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ:

Результаты, представленные в диссертации, докладывались и обсуждались на следующих конференциях и совещаниях:

- 66-х дней науки НИТУ «МИСиС» (Москва, 2011 г.);
- конференции У.М.Н.И.К. (победитель) (Москва, 2011 г.);
- XII Всероссийская научно-практическая конференция (Старый Оскол 2015г.);
- Актуальные проблемы науки на современном этапе развития (Екатеринбург 2015г.).

По теме диссертации опубликовано 8 научных работ, в том числе 3 статьи в журналах входящих в перечень ВАК Минобрнауки РФ.

### ОБЪЕМ И СТРУКТУРА РАБОТЫ:

Кандидатская работа изложена на 125 страницах, содержит 39 рисунков, 39 таблиц, список использованных источников из 93 наименований.

### ЛИЧНЫЙ ВКЛАД АВТОРА

заключается в формулировании цели и задач исследований, выполнении анализа научно-технической и патентной литературы, освоении известные и разработке оригинальных методик проведения лабораторных, опытно-промышленных испытаний и экспериментов, разработке технических решений, адаптированных к технологическим схемам производства агломерата, научном обобщении полученных результатов, формулировке выводов и рекомендаций.

### ДОСТОВЕРНОСТЬ

результатов диссертационной работы обеспечиваются проведением большого объема лабораторных исследований на современном оборудовании. Используются контрольно-

измерительные приборы, прошедшие соответствующую поверку. Используются метрологически достоверные методики. Результаты исследований подтверждены полупромышленными испытаниями.

#### ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ИССЛЕДОВАНИЯ:

1. Ширяева Е.В., Подгородецкий Г.С., Малышева Т.Я., Горбунов В.Б. и др. «Влияние низкощелочного красного шлама на свойства и микроструктуру агломерата из шихтовых материалов ОАО «Уральская Сталь» // «Известия ВУЗов. ЧМ. ISSN: 0363-0797. - 2014. - №1. - с. 14-19
2. E. V. Shiryayeva, G. S. Podgorodetskiy, T. Ya. Malysheva, V. B. Gorbunov, A. V. Zavodyanyi, A. N. Shapovalov «Effects of adding low-alkali red mud to the sintering batch at ОАО Ural'skaya Stal'», Steel in Translation, January 2014, Volume 44, Issue 1, pp 6-10)
3. Ширяева Е.В., Подгородецкий Г.С., Малышева Т.Я. и др. «Влияние низкощелочных красных шламов на состав и структуру агломерационной шихты из железорудных концентратов различного генезиса» // Известия ВУЗов. ЧМ. ISSN: 0368-0797. - 2014. - №9. - с. 13-17
4. E. V. Shiryayeva, G. S. Podgorodetskiy, T. Ya. Malysheva, T. V. Detkova, V. B. Gorbunov, «Influence of low-alkali red mud on the composition and structure of sintering batch consisting of heterogeneous iron-ore concentrates», Steel in Translation, September 2014, Volume 44, Issue 9, pp 625-628)
5. Ширяева Е.В., Подгородецкий Г.С., Малышева Т.Я., Горбунов В.Б. «Изучение состава и структуры офлюсованного агломерата при добавках низкощелочного красного шлама» // «Теория и технология металлургического производства». 2014.- № 1 (14).- с. 4-6
6. Ширяева Е.В. «Влияние добавок низкощелочного красного шлама на технологические параметры процесса спекания агломерационной шихты и микроструктуру спеченного агломерата» // Актуальные проблемы науки на современном этапе развития. – 2015, том 2, с.139-141
7. Ширяева Е.В., Козлова О.А. «Изучение фазового состава и структурных особенностей агломератов с добавками низкощелочного красного шлама»// XII Всероссийской научно-практической конференции с международным участием.-2015, том 1, с.342-347
8. Г.С. Подгородецкий, Е.В. Ширяева, В.Б. Горбунов, О.Н. Козлова. «Проблема эффективной переработки красных шламов, поиск решений» // «Экология и промышленность России».- 2015.-№12.- с.46-53

# 1. Современные представления о процессе агломерации, практика использования при производстве агломерации различных упрочняющих добавок. Критический анализ характеристик красного шлама текущего производства, а также методов его утилизации в черной металлургии

## 1.1. Общие сведения о процессе агломерации

Получение качественных офлюсованных агломератов является актуальной проблемой современной черной металлургии, поскольку в большинстве стран мира железорудный агломерат остается основным сырьем для доменной плавки. В последние годы требования российских доменщиков к качеству агломерата резко усилились. Это связано с освоением нового промышленного оборудования для загрузки доменных печей, в связи с чем, возникла необходимость более жесткой стабилизации агломерата по гранулометрическому составу и снижении агломерационной мелочи в доменной шихте.

В целом процесс агломерации имеет свою предысторию: разрушение и обогащение железной руды, приемка и складирование сырья, составление состава шихты в зависимости от требований производства конечного продукта, грануляция шихты, технологические условия спекания окомкованной шихты, обработка готового спека.

Агломерация железных руд представляет собой сочетание большого числа физико-химических гетерогенных процессов включающих: диссоциацию, окисление, восстановление, плавление и кристаллизацию компонентов шихты. Главная цель агломерации состоит в превращении обогащенного рудного концентрата, флюсующих и других добавок в окускованный продукт, обладающий высокими прочностными свойствами в холодном состоянии и при восстановлении в условиях доменного процесса (так называемые «холодная» и «горячая» прочность или металлургические свойства агломерата). Конечные свойства агломерата определяются процессами минералообразования, в которых упрочнение сырья связано со многими факторами: составом исходных шихтовых материалов и добавок, количеством и качественными особенностями вводимого твердого топлива, наличием в системе железа различных степеней валентности и т.д.

При спекании агломерата в процессе упрочнения участвуют компоненты шихты различного гранулометрического состава. Крупная фракция преимущественно состоит из магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и гематита ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). В мелкой рудной фракции преобладают природные силикаты. В их составе в определенном соотношении присутствуют оксиды кремния, кальция, алюминия, магния, марганца, оксиды щелочных металлов  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ .

Роль минералов крупной и мелкой фракции шихты при спекании агломерата – различна. Качественные и количественные изменения с рудными минералами крупной фракции происходят в течение всего процесса спекания от момента зажигания шихты до получения готовой продукции. В то же время нерудные компоненты в процессе спекания не претерпевают существенных количественных изменений, но принципиально меняется их качественная форма. В готовой продукции появляются новые минералы: силикаты и ферриты, обладающие новыми физико-химическими свойствами. Именно они в результате фазовых превращений при спекании становятся связками зерен крупной рудной фракции. Связки в составе агломератов определяют холодную прочность кускового продукта при перегрузках, а от их минералогического состава, микроструктуры и физико-химических свойств зависит поведение агломератов в восстановительных агрегатах [1-4].

В процессе спекания мелкая рудная фракция, силикаты и флюс шихты в зоне высоких температур образуют железо-силикатный расплав. Минеральные связки, образуются при охлаждении железосиликатного расплава, а их конечный состав во многом определяется составом газовой фазы.

Сегодня большинство металлургических производств мира работают на привозном железорудном сырье. Компонентный состав железорудной шихты состоит из концентратов и аглоруд различного генетического типа, флюсов и металлургических отходов. В отечественной металлургии главным рудным компонентом агломерационных шихт являются железистые кварциты – руды преимущественно труднообогатимые и тугоплавкие. Основным силикатом пустой породы в их составе является высокотемпературный кварц с температурой плавления 1710 °С. Преобладающие в аглошихте руды и концентраты, состоящие преимущественно из железистых кварцитов, при спекании требуют дополнительных затрат тепла и времени для завершения процессов расплавообразования с появлением связки рудных зерен. В этом случае для интенсификации процесса расплавообразования целесообразно вводить в состав аглошихты минералообразующие добавки. Добавка должна содержать определенное количество рудного минерала для компенсации потерь железа в составе шихты и иметь соотношение оксидов кремния, кальция и алюминия, снижающих температуру начала появления жидкой фазы минеральных составляющих железосиликатного расплава. Добавка должна содержать минимальное количество вредных примесей (S, Na, K, P, Zn и др.) и соответствовать гранулометрическому составу самой мелкой реакционноспособной фракции аглошихты для участия в процессах первичного расплавообразования.

## 1.2 Влияние структуры агломерата на его свойства

Качество (металлургические свойства) агломерата определяется следующими свойствами: прочностью в холодном состоянии; разрушением при нагреве и восстановлении в доменной печи; восстановимостью; температурой начала размягчения и интервалом размягчения. Прочность агломерата определяется строением его кусков (их текстурой) и минералогическим составом. Е. Ф. Вегманом в 1965 г. установлено, что кусок агломерата не является однородным и представляет собой систему блоков (сгустков вещества), разделенных крупными порами неправильной формы. Блоки сварены друг с другом по поверхности, и текстура куска в целом напоминает строение виноградной грозди [2].

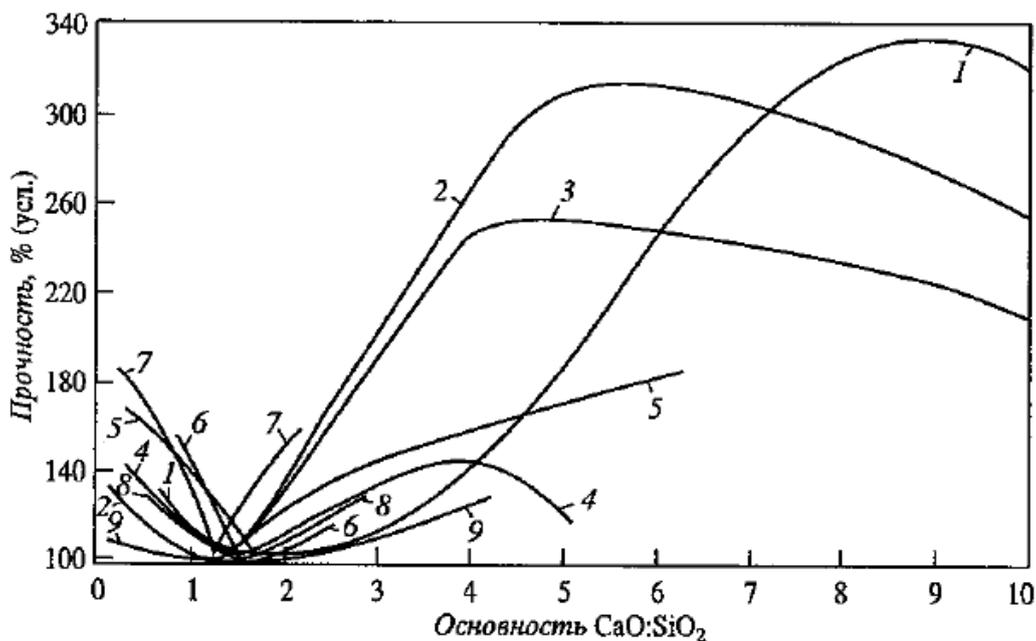
Независимо от особенностей формы и размеров блоки имеют одинаковое концентрически-зональное строение. Периферийная зона блока состоит главным образом из кристаллов магнетита, между которыми находится небольшое (5–10%) количество силикатной связки и стекла. Ближе к центру расположена промежуточная зона с повышенным (10–30%) количеством связки. Наконец, в центре блока всегда имеется одно или несколько силикатных «озер», которые на 60–80% состоят из Са-оливина. Здесь среди массы силикатов и стекла расположены дендриты магнетита, его скелетные кристаллы, эвтектики Са-оливин-магнетит, силикаты кальция. Остатки руды встречаются только в периферийной зоне блока, а остатки коксовой мелочи только в его центральной части. Пористость в пределах блока тонкая. Форма сечения пор близка к круглой. Абсолютные размеры блоков увеличиваются по мере укрупнения коксовой мелочи, используемой для спекания. Теория формирования блоков, предложенная Е.Ф. Вегманом, связывает их происхождение с образованием сгустков расплава вокруг горящих частиц коксовой мелочи.

В пироге агломерата блочная текстура кусков наиболее четко проявляется в верхней и, особенно, в средней его частях. Вблизи колосниковой решетки тепловой уровень процесса возрастает, поэтому здесь образуется монолитный литой кусок агломерата. Однако под микроскопом различимы контуры образовавшихся до FeO плавнения этой зоны блоков, которые сохраняют свою индивидуальность, хотя межблочные крупные поры и были залиты расплавом. При перегрузках и транспортировке агломерата, как показали исследования Е. Ф. Вегмана, Э. Г. Бушиной и Н. К. Корниловой [5], в первую очередь разрушаются связи между блоками. При этом кусок агломерата рассыпается на отдельные блоки или на их группы (процесс «индивидуализации»). Что касается самих блоков, то они являются прочными образованиями с литой концентрически-зональной структурой. Для их разрушения требуются затраты значительного количества энергии. Поскольку блоки формируются вокруг горящих частиц твердого топлива, их размер определяется крупностью топливных частиц. Тонкие частицы коксовой мелочи (<0,5 мм) сгорают слишком быстро и не могут создать вокруг себя

блоков. Оптимальными, с точки зрения прочности, являются блоки размером 15—20 мм, возникающие вокруг частиц коксовой мелочи диаметром 1—3 мм [5].

### 1.3 Влияние минералогического состава агломерата на его свойства

Кроме текстуры агломерата, на его прочность большое влияние оказывает и минералогический состав спека [2]. Присутствие в кусках агломерата остатков шихты, гематита, магнетита, кварца значительно ослабляет кусок. Особенно вредно действуют включения известняка и извести. Известь гасится водой с образованием портландита, приводящим к разрушению куска агломерата. Из этого следует, что агломерационная шихта не должна содержать рудных частиц >8 мм и частиц известняка >3 мм. Вредное воздействие на прочность агломерата оказывает также присутствие в его структуре хрупкого стекла, в особенности двухкальциевого силиката. Последний при охлаждении куска агломерата претерпевает полиморфное превращение  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4 \rightarrow \gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  (675 °C), в ходе которого объем этой фазы возрастает на 11—12%. Это создает огромное внутреннее напряжение в куске агломерата, его прочность резко снижается [5]. На рисунке 1.1 отражено влияние основности на прочность агломерата (выход фракции >10 мм после барабанного испытания). Прочность спека начинает резко снижаться с основности 0,4—0,5, при которой в структуре агломерата появляется  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ . Минимальная прочность агломерата соответствует основности 1,3—1,5. Дальнейшее увеличение основности приводит к появлению  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ , не подверженного полиморфным превращениям. Уменьшается количество хрупкого стекла, появляется новая прочная связка — ферриты кальция; структура агломерата (внутри блоков) становится более однородной. Все это способствует повышению прочности агломерата. Таким образом, высокоосновный агломерат (железофлюс) оказывается таким же прочным, как неофлюсованный агломерат.



1–3 – тонкоизмельченный концентрат соответственно богатый, средний и бедный железом); 4 - смесь руд; 5 – смесь тонкого концентрата и пылеватых руд; 6 – магнетитовая руда; 7 – гематитовая руда; 8, 9 – смесь руд

Рисунок 1.1 – Влияние основности агломерата на прочность в зависимости от качества сырья [5]

Добавки в агломерационную шихту руд с глиноземистой пустой породой, позволяют повысить основность, при которой в структуре агломерата появляются силикаты кальция, т.е. уменьшить их количество в агломерате, повысить прочность спека. Н. М. Якубцинер [5] установил, что на прочность спека благоприятно влияет присутствие доломитизированного известняка  $(Ca, Mg)CO_3$  в шихте. Магний при кристаллизации входит в решетку  $Ca_2SiO_4$  и предотвращает полиморфное превращение  $\beta-Ca_2SiO_4 \rightarrow \gamma-Ca_2SiO_4$ . В настоящее время доломитизированный известняк добавляют в агломерационную шихту на большинстве аглофабрик мира. Однако агломерат разрушается еще и в самой доменной печи при нагреве и восстановлении («горячая прочность»). Применительно к офлюсованному агломерату экспериментально установлено отрицательное влияние присутствия гематита и стекла на его горячую прочность. Гематит при нагреве в восстановительной атмосфере меняет удельный объем, увеличивая внутренние напряжения, и разрушается вследствие анизотропии восстановления. Стекло сохраняет хрупкость вплоть до  $600\text{—}700^\circ\text{C}$ , когда становится пластичным и релаксирует напряжения. Таким образом, присутствие стекла вредно сказывается не только на холодной, но и на горячей прочности агломерата. В небольшой степени на восстановимость влияет и минералогический состав агломерата. В частности, восстановимость снижается, если в агломерате присутствуют трудновосстановимые фазы: фаялит  $Fe_2SiO_4$ , Ca-

оливин, браунмиллерит  $4\text{CaO}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и стекло. Восстановимость офлюсованного агломерата меняется с увеличением основности по экстремальной зависимости. Максимум восстановимости относится к агломерату основности ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ ) 1,4-1,5. Как показал опыт, восстановимость офлюсованного агломерата в настоящее время соответствует современным требованиям доменной технологии. Температура начала размягчения в восстановительной атмосфере неофлюсованных агломератов, агломератов основностью ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ ) 0,5–0,7 и офлюсованных, основностью 2–4 составляет соответственно 1050–1150 и 1200–1250°C. Минимальная температура начала размягчения соответствует максимальному количеству стекла в агломерате основностью 0,5–0,7, так как стекло, не имеющее фиксированной точки плавления, размягчается в широком интервале температур [5].

Получение качественных офлюсованных агломератов является актуальной проблемой современной черной металлургии, поскольку в большинстве стран мира железорудный агломерат остается основным сырьем для доменной плавки. В последние годы требования российских доменщиков к качеству агломерата резко усилились. Это связано с освоением нового промышленного оборудования для загрузки доменных печей, в связи с чем, возникла необходимость более жесткой стабилизации агломерата по гранулометрическому составу и снижению агломерационной мелочи в доменной шихте.

На металлургических комбинатах агломерационные производства обычно располагаются недалеко от доменных печей. Важность наличия агломерационных линий для металлургических комбинатов заключается в возможности переработки образующихся отходов. Экономическая эффективность агломерационного процесса определяется доступностью и ценой на железную руду, а также изменением требований к охране окружающей среды, предъявляемых к установкам в конкретном месте их расположения. Для металлургических комбинатов собственное агломерационное производство позволяет получать эффективный по стоимости сырьевой материал для доменных печей. Более того, агломерат представляет собой шихтовой материал с наилучшими свойствами, на которые к тому же можно оказывать влияние.

### 1.3.1 Способы интенсификации процесса агломерации

Несмотря на то, что процесс агломерации известен уже более 100 лет, по-прежнему существует огромные резервы для его совершенствования. Ухудшающееся качество производимого агломерата, заставляет производителей искать новые пути улучшения качества своей продукции. К ним относятся два разных подхода: совершенствование технологии за счет модернизации обжиговой машины и оптимизация качества шихтовых компонентов. Все

предлагаемые способы так или иначе преследуют одну цель – повысить качество агломерата, которое на сегодняшний день на большинстве металлургических заводов остается неудовлетворительным.

Суть способов первой группы заключается в первую очередь в обновлении деталей и узлов основных механизмов аглофабрики, а именно: агломашин, барабанов-окомкователей, загрузочных устройств, питателей и т.д. К этой группе можно отнести методы интенсификации рекомендованные в разное время исследователями, а именно двухслойную укладку аглошихты с предварительным смешиванием, увлажнением и окомкованием с топливом и флюсов в различных пропорциях для каждого из слоев; предварительный подогрев шихты до «точки росы»; укрытие хвоста машины отражательными экранами; технологию производства агломерата с использованием обогащенного кислородом воздуха; применение высокого вакуума; термическую обработка готового агломерата; комбинированный подогрев шихты с предварительным подогревом ее поверхности до 600-650 °С; трехзонные горны для зажигания; двухстадийное окомкование аглосмеси с подачей фракционного топлива в разные периоды окомкования [6-13].

Принципиально другим подходом к решению задачи качества конечной продукции является применение добавок в процессе шихтоподготовки. Реализация этих способов позволяет корректировать физико-химические процессы, протекающие в ходе термообработки окомкованной шихты и получать свойства готовой продукции, меняя количество и вид добавки по средствам формирования связки агломератов различного состава. Одной из самых распространенных добавок такого типа является известь. Рассмотрим использование извести и других добавок, интенсифицирующих процесс спекания.

### 1.3.2 Добавка извести и ее роль в процессе агломерации

Связующие свойства извести весьма широко используются в агломерационном производстве для интенсификации процесса спекания.

Добавка извести в аглошихту обеспечивает увеличение среднего диаметра гранул окомкованной шихты, а также возрастание прочности гранул в зонах сушки и переувлажнения. Вследствие этого улучшается газопроницаемость слоя шихты и увеличивается производительность агломашин [14]. Особые типы извести (ожелезненная, доломитизированная, магнизальная) наряду с интенсифицирующим влиянием на аглопроцесс оказывают значительное упрочняющее действие на готовый продукт, благодаря положительному влиянию на свойства расплава и состав связки в структуре агломерата [15].

Эффективность применения извести при производстве агломерата базируется на оптимизации содержания активной СаО в аглошихте и извести, конкретные значения которых

определяют, исходя из условий производства агломерата и обжига известняка [16].

Так в ходе практически исследований проводимых на Новокриворожском горно-обогатительном комбинате с использованием извести, обожженной в циклонной печи (крупность 3-0 мм) установлено, что она обеспечивает увеличение на 6-7 % скорости спекания агломерата, повышение на 6-7 % выхода класса плюс 5 мм после испытания агломерата в барабане и уменьшение на 7-8 % выхода класса минут 0,5 мм. Важно отметить, что эффективность применения извести зависит от состава аглошихты: чем больше в шихте мелких руд и концентратов, тем эффективнее применение извести [15].

Исследование влияния добавок извести на свойства аглошихты и ее поведение в процессе спекания показали, что увеличение производительности аглоустановки является следствием не только повышения газопроницаемости слоя в холодном состоянии, но и повышения прочности гранул непосредственно после начала спекания, сохранения их прочности при переувлажнении и уменьшения потерь напора в зоне горения. Увеличение прочности сырых известковых гранул происходит в результате усиления капиллярного взаимодействия (из-за увеличения рН раствора), а также благодаря возрастанию коллоидного сцепления частиц в результате самодиспергирования извести при гашении. Увеличение прочности гранул в зонах сушки и переувлажнения агломерируемого слоя обусловлено гидратационным твердением извести по схеме: удаление влаги, кристаллизация и частичная карбонизация гидроксида кальция [15].

Причина большего упрочняющего действия извести, чем известняка, состоит в том, что при разложении гидроксида кальция образуется  $\beta$ -CaO, реакционная способность которого значительно выше, чем у  $\alpha$ -CaO, образующегося непосредственно после разложения карбоната кальция. Поэтому известь способствует образованию большого количества ферритов кальция даже при низких основностях шихты.

Существенное значение имеет крупность извести и способ ее ввода в аглошихту. Так, в Японии предложено окомковывать с известью фракции  $\leq 0,25$  мм только наиболее тонкодисперсную рудную часть шихты, а затем вводить полученные гранулы в аглошихту. При этом расход извести составляет 5-15 %. По другому методу известь следует подавать в два приема: часть извести в виде крупной фракции ( $\leq 5$  мм) сразу выгружать на сборный конвейер шихты, а остальную – в виде высокоактивной фракции (содержание класса  $\leq 0,25$  мм  $\leq 25\%$ ) дозировать на конвейер после подачи всех компонентов шихты [14].

Рациональным способом применения извести в качестве интенсификатора агломерационного производства является накатывание ее на гранулы окомкованной шихты [15].

Возможности использования извести в агломерационном производстве весьма

разнообразны, поскольку наряду с подачей извести в шихту по традиционной схеме известь применяется в технологиях с отдельной подготовкой компонентов шихты, в схемах с послойной загрузкой шихты на агломашину, для накатывания на гранулы окомкованной шихты и в других вариантах [15]. Эти способы правильнее отнести к аппаратным методам интенсификации агломерационного производства.

### 1.3.3 Использование шламоизвестковой смеси при агломерации

Разработанная в МИСиС на кафедре РТП технология получения и использования в агломерационном производстве шламоизвестковой смеси [17] предусматривает послойную и последовательную укладку шлама и извести на рудном дворе и выдержку смеси в течение 8 суток. Расход извести составляет 20 % от массы влажного шлама, а расход шламоизвестковой смеси в аглошихту равен 58–60 кг/т агломерата. Ввод в шихту шламоизвестковой смеси вместо оборотных или подсушенных шламов с отдельной подачей извести на аглофабрике НПО «Тулачермет» позволил повысить скорость процесса спекания, удельную производительность агломашин (с 1,55 до 1,57 т/м<sup>2</sup>) и качество скипового агломерата (содержание класса минус 5 мм уменьшилось с 17,9 до 17,2 %). Расход твердого топлива в аглошихту снизился с 73 до 67 кг/т сухой шихты. Улучшение технико-экономических показателей процесса обусловлено улучшением гранулометрического состава шихты, повышением прочности агрегированных частиц шламоизвестковой смеси, а также особенностями окомкования шихты (30–40 % гранул диам. 3–8 мм имеют ядро из шламоизвестковой смеси). При спекании шламоизвестковая смесь расплавляется, образовавшийся расплав пропитывает оболочку, выходит на поверхность и образует жидкофазные «мостики», обеспечивающие при кристаллизации высокую прочность связи между отдельными блоками. Минералогический состав агломерата характеризуется уменьшением содержания гематита (на 8–18% абс.) и увеличением содержания ферритов кальция (на 18–20%), которые благоприятно влияют на прочностные свойства агломерата. Подобные изменения в фазовом составе должны положительно влиять на их прочностные характеристики в процессе восстановительно-тепловой обработки, поскольку резкое падение прочности железорудных материалов в процессе восстановления большинство исследователей связывают со знакопеременными изменениями объема при восстановлении гематита до магнетита.

### 1.3.4 Использование ферритных смесей

В работе [18] предложено в качестве добавки способствующей активации

минералообразования, увеличивающей количество расплава, вводить в шихту агломерации ферритную смесь, расплав которой активно растворяет аглошихту. Спек  $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  в равных условиях смачивает шихту лучше, чем  $2\cdot\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Это связано с его низкой температурой плавления и меньшей вязкостью расплава.

При добавках ферритов кальция и кальциевых оливинов возрастает прочность агломерата, растет выход годного и удельная производительность. Добавки кальциевых оливинов также улучшают качество продукта, но вследствие высокой вязкости снижают вертикальную скорость спекания и производительность установки.

В ходе промышленных испытаний в шихту вводили 8,5% смеси бедной гематитой руды с известью. При этом удельная производительность ленты возросла с 63,7 до 75,0%. Выход фракции 5-0 мм после четырехкратного сбрасывания агломерата снизился с 15 до 6,5 %. Использование технологии добавок ферритных смесей к аглошихте позволяет без больших капитальных затрат значительно улучшить показатели работы аглофабрик и качество агломерата [17].

### 1.3.5 Использование легкоплавких смесей эвтектического состава

Авторы [19] в своем изобретении говорят об эффективности ввода в шихту агломерации смеси оксидов, соответствующих по составу эвтектикам в системах  $\text{CaO}\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{FeO}\text{-CaO}\text{-SiO}_2$ . Использование ферритных смесей, содержащих  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{SiO}_2$  способствует повышению прочности агломерата.

Подробнее механизм упрочнения агломератов при добавке ферритных смесей изучен в работе [20]. При изучении прочности сплавов двухкомпонентных систем оксидов  $\text{CaO}\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}\text{-SiO}_2$ ,  $\text{CaO}\text{-SiO}_2$ ,  $\text{MgO}\text{-SiO}_2$ ,  $\text{CaO}\text{-Al}_2\text{O}_3$ , было установлено, что сплавы с эвтектической структурой обладают значительно большей прочностью, чем сплавы близкого состава со структурой, отличающейся от эвтектической. Причиной, повышенной прочности сплавов эвтектического состава является то, что они обладают мелкой структурой. Мелкозернистые структуры имеют большую прочность по сравнению с крупнозернистыми. Большое число контактов образуется между отдельными зернами и, следовательно, взаимодействие зерен становится более прочным. Возникающие напряжения в мелкозернистых структурах лучше воспринимаются и распределяются по многочисленным границам зерен. Кроме того, эвтектические сплавы обладают хорошей связью между фазами, их составляющими. Высокая прочность межфазной связи в эвтектике обусловлена полукогерентным характером границ раздела. Полукогерентность, в данном случае, это образование дислокаций в плоскости раздела с соответствующим уменьшением упругой энергии системы замены ее поверхностной

энергией, то есть энергией дислокаций на межфазной поверхности.

Добавку, соответствующую по составу эвтектикам в системах  $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{FeO-CaO-SiO}_2$ , вводили в размере 11,4 %. В ходе процесса агломерации она первая претерпевала расплавление, поскольку имела самую низкую температуру плавления и вязкость, с образованием большого количества расплава. Это значительно влияет на изменение микроструктуры агломерата. Прочные мелкозернистые эвтектические участки связки, в которых дендриты магнетита играют роль своеобразной арматуры, являются препятствием для распространения трещин.

Введенная тщательно перемешанная смесь способствует образованию в зоне спекания жидкой фазы однокальциевого феррита, обладающего после кристаллизации высокой прочностью.

### 1.3.6 Использование горных пород и легкоплавких отходов металлургического производства

Большая серия опытов, посвященных данным исследованиям была проведена в МИСиС [17]. При высоте слоя 300 мм в вакууме 15 кПа в чаше диаметром 300 мм были проведены спекания по агломерационной шихты с добавками горных пород (габбро, базальта, диабаза, перидотита), минералов (оливина, форстерита), отходов производства (сварочного шлака, боя стекла). Вязкость расплавленных добавок в интервале температур 1250-1500 °С контролировалась ротационным вязкозиметром. Добавка 1-2 % измельченного боя стекла положительно сказалась лишь на выходе годного, но почти не повлияла на прочность агломерата, что объяснялось высокой вязкостью стекла (30-35 Па·с при 1300-1400 °С). Аналогично вел себя и тугоплавкий вязкий форстерит  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ . Кроме того, стекло и форстерит не содержат железа, что обедняет аглошихту.

Легкоплавкий сварочный шлак, содержащий 69,3 % Fe, резко увеличивает количество силикатной связки в агломерате, выход годного и повышает ходоную прочность агломерата. Аналогично, но в меньшей степени действуют добавки габбро, базальта, диабаза, оливина, которые несколько обедняют шихту железом. Добавки сварочного шлака и стекла 2-3 % позволяют несколько улучшить горячую прочность агломератов. Все остальные добавки не оказывают заметного воздействия на этот показатель. Восстановимость агломератов оставалась на высоком уровне, а температура начала размягчения слегка повышалась.

Также сообщалось о положительном влиянии добавок оливина ( $\leq 0,2$  мм) к аглошихте на холодную прочность агломерата. Более высокий помол добавки не давал каких-либо дополнительных преимуществ. Ввод оливина позволял при одинаковой прочности агломерата

снизить расход коксовой мелочи в аглошихту [17].

### 1.3.7 Использование хлорирующих добавок

Данная технология впервые была разработана в Германии, когда в сферу металлургического передела были вовлечены большие количества пиритных огарков с сернокислотных заводов страны (60,5 % Fe; 1,5 % S; 1,25 % Zn; 0,35 % Pb; 0,04 % Cu; 0,1 % As). Ввод  $\text{CaCl}_2$  в агломерационную шихту позволяет перевести вредные примеси в хлориды с низкими температурами кипения и удалить последние из спекаемого слоя с отходящими газами. Добавки хлористого кальция во всех случаях значительно активируют процесс удаления вредных примесей из шихты [17]. Эта технология не нашла дальнейшего применения из-за образования в процессе агломерации и последующего выброса в окружающую среду недопустимо высокого количества диоксинов и фуранов.

### 1.3.8 Использование продуктов коксохимического производства

Хотя органические связующие пока не находят широкого применения, однако проведенные опыты указывают на перспективность их использования. К таким связующим можно отнести продукты коксохимического производства. В проведенных исследованиях [22-24] с целью интенсификации агломерационного процесса было предложено вводить в шихту сточные воды коксохимического производства. Положительное действие сточных вод коксохимического производства на окомкование агломерационных шихт обусловлено наличием в этих водах поверхностно-активных веществ, содержащих фенол. Увлажнение шихтовых компонентов водным раствором фенола приводит к увеличению константы скорости смачивания и одновременному уменьшению равновесного краевого угла смачивания. Установлено, что механизм положительного действия добавок фенола в увлажняющую жидкость связан с адсорбцией фенола как на межфазной границе жидкость-газ, так и твердое-жидкость. Опробование технологии спекания агломерационных шихт, увлажненных сточными водами коксохимического производства, произведено на ОХМК. В эксперименте использовали воду из фенольных отстойников, в которой содержалось 260 мг/л фенола, а также 170 и 200 мг/л связанного и летучего аммиака соответственно. Воду подавали во вторичный барабанный смеситель аглошихты в количестве 6,5-7,0 т/ч. Применение сточных вод позволило уменьшить содержание фракции 0-1,6 мм в окомкованной шихте с 38% до 28 %, увеличить скорость фильтрации воздуха через слой спекаемой шихты, повысить производительность агломашины на 8,8 %, улучшить прочностные показатели агломерата. Экспериментальное исследование

капиллярного взаимодействия материалов аглошихты при добавке фенола в увлажняющую жидкость показало, что удельная прочность межчастичного контакта или прочность, приходящаяся на единицу длина капилляра, снижается в сравнении с дистиллированной водой [25]. Это обстоятельство способствует уменьшению работы деформации при уплотнении гранулы, что вызывает увеличение их начальной плотности и, как следствие, повышение прочности гранул, окомкованных водой с добавками фенола.

Таким образом, высокая эффективность комкующего действия сточных вод коксохимического производства, их недефицитность делают их весьма перспективными активаторами окомкования.

### 1.3.9 Использование добавок на основе полимеров

Имеются данные об успешных лабораторных и промышленных спеканиях железорудного агломерата с добавками полимерных связующих, выполняющих роль интенсификатора процесса расплавообразования и позволяющих получить готовую продукцию с лучшими прочностными свойствами относительно базовых показателей.

Исследования проводились с использованием добавки серии «Термопласт СВ», производства ООО «Полипласт Новомосковск», которые представляет собой смесь натриевых и полиалкиленоксидных производных полиметиленафталинсульфокислот направленного синтеза с различными функциональными добавками.

Добавки в шихту агломерата полимерного связующего «Термопласт СВ» позволяет регулировать степень окомкования. Специфическая способность водорастворимых ПАВ изменять свойства поверхности частиц аглошихты позволяет достичь высокой степени окомкования и получать гранулы, устойчивые к разрушению. На этой основе увеличивается скорость диффузии кислорода и интенсифицируются процессы горения топлива, т.к. частицы топлива располагаются не в объеме шихты, а на поверхности комочков окомкованной шихты, становясь более доступными для газа. В результате этого в зоне формирования агломерата образуется большое количество расплава, который способствует глубокому спеканию компонентов шихты и в дальнейшем снижает скорость окислительных процессов.

Полученные в лабораторных испытаниях результаты были подтверждены промышленными испытаниями. В ходе испытаний установлено, что введение в шихту технологической добавки «Термопласт 5СВ» в дозировках 0,05-0,20 % интенсифицирует агломерационный процесс: удельная производительность агломерационной машины возросла на 21,0 %, при этом выход годного увеличился на 31,7 %, отмечено также увеличение ударной прочности агломерата на 0,7 % и снижение показателя истираемости на 5,4 % [26].

## 1.4 Красные шламы

В результате работы алюминиевых заводов образуются отходы, состоящие, в основном, из оксидов железа, алюминия, титана и других полезных металлов. Эти отходы так называются «красные шламы», являются тонко измельченными отходами, содержащими большое количество ценных компонентов, извлечение многих из которых может быть рентабельным. В настоящее время количество накопленных (из-за отсутствия технологии эффективной переработки) отходов исчисляется сотнями миллионов тонн, по последним данным ежегодно образуется около 140 млн. т КШ, на долю России приходится 8,5 млн. т. Ежегодный прирост только по одному из заводов составляет порядка 800 тыс. тонн. Шламовые поля занимают десятки тысяч гектаров земли в районе эксплуатации глиноземного производства [27].

Утилизация этих отходов является не только эффективным средством уменьшения антропогенного воздействия на окружающую среду, но и представляется экономически привлекательной, поскольку отличительной особенностью красного шлама является значительное содержание в них оксидов железа (до 50 %), редких металлов – Sc, Y, La, Ce, Nb [28].

### 1.4.1 Общая характеристика красных шламов

Глиноземное производство является самым масштабным в цветной металлургии. Однако до сих пор остается окончательно не решенной проблема использования красных шламов. На каждую тонну производимого из бокситов глинозема приходится более 1 т красного шлама в способе Байера и 2,5 т в способе спекания. С красными шламами безвозвратно теряется 10 – 20 % от  $Al_2O_3$  содержащегося в боксите, около 100 – 200 кг  $Na_2O$  на 1 т товарного глинозема, а также сопутствующие им редкие и рассеянные элементы [21].

Красный шлам представляет собой минеральный остаток производства глинозема из бокситового сырья по способу Байера, состоит на 30 – 40 % из аморфизованных оксигидроксидов железа и на 50 – 70 % из цеолитоподобных каркасных гидроалюмосиликатов натрия.

Состав красных шламов определяется, прежде всего, составом перерабатываемого боксита, а также способом и условиями его переработки. Химический состав байеровских красных шламов колеблется в широких пределах (%):  $Al_2O_3$  8 – 20;  $SiO_2$  4 – 12;  $Fe_2O_3$  25 – 60;  $CaO$  5 – 15;  $TiO_2$  3 – 10;  $Na_2O$  2 – 5; п.п.п. 5 – 15 [29]. Примерные составы шламов некоторых заводов России и СНГ приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Примерные составы красных шламов (основные компоненты)

Наименование	Содержание основных компонентов в шламе, %					
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
Уральский алюминиевый завод	14,0	9,4	40,0	14,2	3,8	4,1
Богословский алюминиевый завод	14,0	9,2	42,2	12,1	4,1	3,9
Николаевский глиноземный завод	12,2	4,6	56,1	7,7	2,1	5,4
Запорожский алюминиевый комбинат	18,0	8,0	47,0	6,0	5,0	5,0

В химический состав красного шлама помимо основных элементов (натрий, кальций, алюминий, кремний, железо, титан) входят калий, медь, бериллий, магний, бор, скандий, галлий, иттрий, цирконий, фосфор, ванадий, хром, молибден, марганец, кобальт, никель, лантан, церий и др.) Химические элементы в красном шламе находятся в оксидной форме, рН водной вытяжки равняется 9,8.

Фазы, входящие в состав красного шлама, можно условно разделить на четыре группы [30]:

- неразложившиеся минералы боксита;
- нерастворимые продукты взаимодействия минералов боксита со щелочноалюминатными растворами;
- неотмытые и сорбированные растворимые соединения;
- твердые фазы, образовавшиеся при гидролизе раствора.

В первую группу входят в основном каолинит, гетит, алюмогетит, кварц, реже гиббсит, диаспор, бемит, кальцит, сидерит, пирит, хлорит и органические вещества.

Во вторую группу - гидроалюмосиликаты натрия, гелеобразный гидроксид железа, алюмогель, гели гидроксидов кремния и титана, перовскит, гидрогранаты, гидроалюминаты кальция, гидроксид кальция.

Третья группа – алюминаты натрия, сульфид натрия, гипосульфит.

Четвертая группа – гетит, гелеобразующие гидроксиды алюминия, железа и титана.

Гранулометрический состав красных шламов определяется, в первую очередь, крупностью материалов, получающихся в процессе технологической переработки боксита. Для байеровских шламов она зависит от четырех основных факторов [31]: тонкости помола боксита, химического диспергирования частиц боксита в процессе выщелачивания, размера образующихся фаз и агрегации частиц шлама в процессе промывки и сгущения под

воздействием коагулянтов-флокулянтов. Основная масса байеровских красных шламов состоит из частиц крупностью 0,005 – 0,05 мм.

Минеральный состав красного шлама, высокая пористость (40 %), тонкая дисперсность минералов обуславливает большую удельную поверхность (8 – 20 м/г), сорбционную емкость к ионам щелочноземельных элементов, которая в 2 – 3 раза превосходит емкость для цеолитов и бетонитовых глин.

Красные шламы влагоемки, эта величина в них на Николаевском глиноземном заводе колеблется в пределах 42 – 57 %.

Перед отгрузкой потребителям красный шлам должен быть обезвожен. При перевозке шлама в зимнее время его влажность не должна превышать 12 – 15 %. В результате испытаний установлено, что в результате фильтрации красного шлама на дисковых вакуум-фильтрах получают осадки влажностью 40 % при производительности фильтра 110 – 120 кг/(м<sup>2</sup>\*ч). На фильтрпрессах можно получить осадок с меньшим содержанием влаги (20 – 25 %) при производительности фильтра 70 – 80 кг/ кг/(м<sup>2</sup>\*ч). Для дальнейшего уменьшения влажности необходима сушка красного шлама.

В южных солнечных районах возможны и другие пути. Например, [32] в Германии разработана сушилка для шламов с использованием солнечной энергии. Она успешно используется уже с 1994 года. Энергозатраты составляют всего 3 – 5 % от энергопотребления промышленных сушилок традиционных конструкций.

Красный шлам удаляется из глиноземного цеха за пределы территории завода в виде пульпы и складировается на специально оборудованной площадке шламовом поле. Шлам намывается в виде длинных усеченных пирамид высотой до 20 – 26 м. Непрерывное увеличение производства глинозема и вовлечение в переработку низкокачественных бокситов с повышенным выходом шламов ведет к росту объемов складироваемых шламов. Так, за 60 лет эксплуатации глиноземного цеха Уральского алюминиевого завода построено три шламохранилища, в которых накоплено более 63 млн. т красных шламов. Шламоотвал № 1 занимает площадь 80 га, он полностью рекультивирован, покрыт слоем плодородной почвы толщиной не менее 0,5 м и засеян травой. Шламоотвал № 2 состоит из двух карт общей площадью 190 га. Карта № 1 -90 га полностью отработана, шлам намыт до отметки 26 метров. Начата рекультивация карты: шлам покрывают строительным мусором, вскрышными породами щебеночного карьера, шламом очистных сооружений бытовой канализации и почвой со строительства шламоотвала № 3. Шламоотвал № 3 проектная площадь 247 га, планируется заполнить за 30 – 35 лет.

Аналогичная картина и на Богословском алюминиевом заводе: шламохранилища занимают площадь более 400 га, накоплено в них более 40 млн. т красных шламов.

Шламохранилища оказывают отрицательное воздействие на экологию. Они аккумулируют дождевые стоки и существует постоянная опасность проникновения ядовитых стоков в окружающую среду. Поэтому от службы эксплуатации требуется постоянный контроль за состоянием шламовых полей и обеспечение баланса шламохранилищ по воде и шламу. Поля занимают огромные площади, сотни гектаров земли, которые нередко превосходят площади заводов, а затраты на строительство каждого шламохранилища исчисляются десятками миллионов рублей.

В Уральском регионе хозяйственная деятельность уже привела к существенному локальному ухудшению среды обитания, что обуславливает высокий уровень заболеваемости среди населения. Сформировались обширные антропогенные очаги загрязнения почвы, воды и воздуха. Вокруг обоих заводов (УАЗ и БАЗ) значительные загрязнения атмосферы, поверхностных вод, земной поверхности [31].

#### 1.4.2 Методы переработки красного шлама

Уже не одно десятилетие многие ученые занимаются разработки наиболее оптимальных, выгодных схем переработки красного шлама, все они существенно отличаются друг от друга, предполагают разный комплекс процессов и получают разные конечные продукты. Во многом разработка схемы переработки зависит от химического состава исходного шлама, основываясь на нем стараются найти оптимальные варианты использования этих отходов с возможной экстракцией ценных компонентов, которые в них содержатся, и, получая наиболее рентабельные виды готовой продукции.

В настоящее время имеется более 1000 патентов и 3000 публикаций по переработке красных шламов свидетельствующих об уникальных потребительских свойствах этого материала. Весьма интенсивно предлагаются и новые идеи. Однако практически все они не удовлетворяют комплексу требуемых критериев. К ним относятся:

А. Возможность полной переработки всего объема образующегося отхода хотя бы одного глиноземного завода

Б. Сохранение существующих экологических показателей работы глиноземного завода и предприятий потребителей

В. Расположение всех участков подготовки к отгрузке или переработки красных шламов на территории глиноземного завода

Г. Достаточная степень апробации технологий в промышленных условиях

Д. Наличие официальных запросов конкретных потребителей на все виды товарного красного шлама

Е. Наличие документации, позволяющей осуществлять производство и сбыт товарного КШ или всей получаемой из него продукции

Ж. Окупаемость инвестиций в сроки менее чем нормативные [33].

Многочисленные обзоры направлений и методов утилизации красных шламов [29,31, 34-38] дают основание сформировать четыре основные группы отраслей, каждая из которых может быть разбита на подгруппы, отличающиеся методами решения поставленной задачи:

1. Строительная промышленность
2. Химическая промышленность
3. Сельское хозяйство
4. Metallургия

4.1. Сырье и добавки в существующие технологии

4.2. Пирометаллургические способы переработки на полупродукты и конечные продукты

4.3. Гидрометаллургические способы переработки на полупродукты и конечные продукты

Рассмотрим некоторые схемы переработки красного шлама и дадим им краткое характерное описание.

#### 1.4.2 Использование красного шлама в металлургии

Многочисленные исследования и промышленные испытания на ряде заводов [39-43] показали, что красные шламы могут быть эффективной добавкой в шихту при агломерации железных руд. Показано, что в агломерационном производстве добавки красного шлама в районе 2 % улучшают окомкование шихты и равномерность спекания, производительность агломашины повышается на 5,7-27,8 %, количество мелочи в агломерате снижается на 1,6-5,7 % [42]. Улучшение качества агломерата посредством введения красного шлама различного состава подтверждено как крупнолабораторными испытаниями, так и опытно-промышленными испытаниями на 8 агломерационных фабриках [42-45].

В доменном производстве использование такого агломерата, приводит к повышению производительности доменных печей, экономии кокса, снижению содержания серы в металле [46-47]. Целесообразность добавок красного шлама в аглошихту перед доменной плавкой подтверждают и другие исследования [48].

Авторы [39] в ходе изучения механизмов воздействия добавок красного шлама на прочностные показатели агломерата показали, что упрочнение спеченного агломерата происходит благодаря стабилизации двухкальциевого силиката красным шламом. Как известно двухкальциевый силикат в процессе охлаждения претерпевает полиморфическое превращение с увеличением в объеме на 10-12 %, что приводит к растрескиванию и образованию мелочи

готовой продукции. При спекании двухкальциевого силиката с красным шламом при температуре 1300 °С в течении 50 часов было установлено, что 10 % красного шлама стабилизируют  $\beta$ -форму, добавка 5 % способствует неполной стабилизации (наблюдается растрескивание спеков), а добавка 1 % недостаточна для стабилизации (спек рассыпается). Авторы предполагают, что присутствующий в шламе силикат натрия, может способствовать упрочнению спека, возможно стабилизирующее влияние комбинированных смесей окиси алюминия, железа и щелочных окислов, не исключено влияние фосфорного и ванадиевого ангидридов, способных даже в небольших количествах стабилизировать  $\beta$ -двухкальциевый силикат. По-видимому, в данном случае действует кристаллохимический механизм стабилизации.

Помимо положительного влияния на прочностные характеристики агломерата, была отмечена положительная роль влияния добавок красного шлама на линейную скорость спекания и как следствие увеличение производительности агломерационной установки. Это объясняется бентонитовыми свойствами КШ, обеспечивающими лучшее окомкование шихты и повышение ее газопроницаемости, т.к. прочность гранул и структура ее слоя сохраняются в зонах переувлажнения, сушки и интенсивного нагрева.

Одновременное увеличение скорости спекания и выхода годного по крупности агломерата объясняется способностью КШ работать как минерализатор, ускоряющий растворение СаО шихты в жидкой фазе ее расплава. Кроме того, снижается температура образования жидкой фазы и сокращается оптимальный расход технологического топлива. Резерв увеличения скорости спекания за счет улучшения газопроницаемости агломерируемой шихты можно направить на дополнительное упрочнение агломерата путем повышения слоя спекаемой шихты. Одновременно происходит дополнительное сокращение удельного расхода топлива. Известно, что на каждые 100 мм увеличения высоты слоя шихты содержание мелочи < 5 мм в агломерате снижается на 4-8 %, а расход топлива на спекание – на 6-12 % [45].

Нерешенным остаются вопросы, касающиеся внесения красными шламами в агломерат дополнительных количеств щелочей и нежелательных примесей (серы и фосфора). Введение шлама в больших количествах неминуемо приводит к разубоживанию шихты, а как известно снижение содержания железа в готовом агломерате на 1% приводит к потере производительности доменной печи на 1% и такому же перерасходу кокса [39].

Исследовано поведение серы при агломерации красных шламов, полученных при переработке Североуральских бокситов [49-51]. Установлено, что возможно удаление до 70 % серы при агломерации, но присутствие щелочей и оксида кальция затрудняет ее удаление.

Исследователями Института черной металлургии НАН Украины подтверждена целесообразность использования красного шлама Николаевского глиноземного завода в

процессе агломерации [52]. Введением их в состав шихты в количестве 20-30 кг/т агломераты практически не влияют на производство и качество агломерата - при этом снижается расход руды на 1,5 %, а известняка ~ на 0,3 %. При этом авторы на основании исследования распределения добавляемого красного шлама в шихте сделали выводы о необходимости дополнительной обработки (диспергирование или микрогранулирование) перед подачей шлама в шихту [53]. Этими же авторами на основании расчетов утверждается необходимость введение вместе с красными шламами добавок магнийсодержащих флюсов для стабилизации шлакового режима доменных печей [53-54].

Необходимость добавления магнезиального флюса при увеличении содержания оксида алюминия известна по практике ведения доменного процесса на Нижнетагильском, Западносибирском металлургических комбинатах и на металлургических заводах Индии. Кроме того, в настоящее время имеется тенденция по изменению вида основности доменного шлама в сторону увеличения содержания оксида магния в шлаке при снижении содержания оксида кальция. Но, если в последнем случае общий приход шлакообразующих соединений остается неизменным и, соответственно, содержание железа в шихте доменной печи так же не изменяется, то добавки красного шлама и магнезиального связующего должны снизить содержание железа в шихте при неизменности других компонентов. Возможно, этот отрицательный эффект будет нивелирован повышением качества агломерата, но увеличение прихода в доменную печь щелочей и фосфора так и остается негативным фактором при использовании красного шлама.

Имеются отдельные мнения, недостаточно обоснованные, что для производства агломерата из известкованных шихт осуществлять добавки красного шлама нецелесообразно [55].

Несмотря на столь существенные положительные стороны агломерата, полученного по технологии с добавлением в шихту красного шлама, и прогнозируемых преимуществ от проплавки его в доменных печах, а также устойчивого дефицита железорудного сырья эта технология до настоящего времени не получила заметного развития. Причин тому несколько:

– во-первых, неустойчивость дозировки столь малого как по объему, так и по весу материала. Это приводило к неравномерному вводу в шихту красного шлама, который из-за высокой дисперсности и, естественно, высокой комкуемости не перемешивался равномерно в барабанах-смесителях и в конечном итоге в составе шихты поступал на аглоленту в виде локальных скоплений. При этом с одной стороны образовавшиеся комки не спекались и, подвергшись сушке, частью рассыпались и выносились в виде тонкодисперсной пыли, а с другой стороны та часть шихты, которая не получила достаточного количества красного шлама, не достигала требуемого качества. Однако до сих пор эффективный узел дозирования или

подготовка красного шлама к устойчивому дозированию не разработаны, а без решения этого вопроса технология утилизации красного шлама агломерацией не будет достаточно эффективной;

– во-вторых, немаловажным фактором, сдерживающим использование красного шлама, является наличие большего количества влаги в нем ~ 20%, что особенно негативно отражается на издержках при его транспортировке к потребителям;

– в-третьих, высокое содержание в составе красного шлама щелочных соединений даже при низком расходе красного шлама (2–3% на тонну агломерата) приводит к увеличению их содержания в агломерате [54].

Такие свойства красного шлама как большая удельная поверхность и благоприятное сочетание оксидов и гидроксидов металлов позволяет использовать его и при окомковании железных руд и концентратов [56-58]. В работе [59] проведена серия экспериментов по замене бентонита при окомковании окатышей красным шламом. Показано повышение металлургических свойств окатышей при добавлении 2% шлама в шихту окатышей и снижении содержания бентонита до 0,3%.

В институте металлургии Уральского научного центра было установлено, что бокситовый шлам может заменять связующее (бентонит) при получении железорудных окатышей, повышать степень окомкования агломерационных шихт и производительность спекания. К преимуществу использования красного шлама вместо бентонита относится также меньшее разубоживание концентрата вследствие более высокого содержания железа в шламе (45 % Fe) по сравнению с бентонитом (5-6 % Fe). По влиянию на прочностные характеристики сырых и сухих окатышей добавка 3 % красного шлама примерно идентична 1 % бентонита. При этом окатыши обогащаются железом на 0,23 %, что эквивалентно повышению производительности доменных печей на 0,6 % и экономии удельного расхода кокса на 0,2 %. Кроме того, экономия известняка на офлюсовывание окатышей до основности 1,2 составляет около 8,6 %. Окатыши, полученные при добавке 3 % красного шлама вместо 1 % бентонита, по гранулометрическому составу и максимальной высоте сбрасывания имеют примерно равные показатели; пористость сухих окатышей с 3 % красного шлама может быть выше, чем с 1 % бентонита.

При изучении влияния добавок красного шлама на металлургические характеристики окомкованных окатышей из обжиг-магнитных Лисаковских концентратов установлено, что его добавки в количестве 5 % от веса концентрата в два раза повышает прочность окатышей, снижает температуру начала размягчения и незначительно влияет на интервал размягчения [60]. Проведены исследования по спеканию смеси красного шлама с известняком и доломитом для замены фтористого кальция и извести при выплавке стали [61].

В США из красных шламов производили окатыши [62]. На примере красных шламов установлена возможность получения из них качественных по прочности и пористости частично металлизированных окатышей. Качественные окатыши были получены из красных шламов Уральского алюминиевого завода [63].

В работе [64] автор предлагает подвергать отвальный красный шлак агломерации для получения из него чугуна, экономии минеральных ресурсов при выплавке стали и реализации ряда схем комплексной переработки. В ходе экспериментальных исследований установлено, что расход топлива на агломерацию должен составлять 10-12 %, оптимальная влажность красного шлака для переработки 21-23 %, температура окислительно-восстановительного процесса спекания 1100-1200 °С. Схема подобной переработки описывалась и ранее в работе [44]. Тогда говорилось о возможности применения этого метода для рядовых отвальных шламов, но не приводился их конечный химический состав и не объяснены пути дальнейшего использования.

Переработка красных шламов только текущего производства, исходя из их количества, возможна только в крупнотоннажных отраслях промышленности, таких как строительная промышленность, сельское хозяйство и металлургия.

Наиболее перспективным представляется использование шламов в металлургии. Они могут использоваться в качестве добавок в шихту при производстве агломерата и окатышей, так как в составе красных шламов 50 % шлакообразующих компонентов, что позволит улучшить металлургические свойства агломерата.

Известны работы по утилизации красного шлака в сталеплавильном производстве, а также в процессах пирометаллургии. Но реализация данных методов оказывается экономически не целесообразна (из-за огромного расхода электроэнергии и угля), а качество готовой продукции не позволяет рекомендовать эти способы переработки шлака для повсеместного внедрения.

#### 1.4.3 Регенерация щелочи из красных шламов

Известно большое количество исследований и опытно-промышленных испытаний, направленных на извлечение из красных шламов железа, глинозема, редких металлов. Однако широкого применения они до сих пор не нашли. В ряде способов, особенно пирометаллургических, при их возможном осуществлении нежелательной примесью является щелочь. Поэтому регенерации щелочи из красных шламов уделяется повышенное внимание исследователей.

В некоторых странах нашли промышленное применение различные варианты

регенерации щелочи из шламов в системе промывки или после нее с помощью добавок извести [65-68].

В красных шламах в зависимости от состава перерабатываемого боксита и применяемой технологии содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  может достигать 6-8 %. Давно известно [69,70], что при обработке известью шламовой пульпы, в состав которой входит слабощелочная промывная вода, можно извлечь из шлама до 70-80 % щелочи. Этот процесс представляет большой интерес и с точки зрения последующей переработки красных шламов, особенно при их плавке в доменных или электрических печах, так как снижается содержание нежелательных щелочей и, наоборот, увеличивается в шламе количество полезного оксида кальция.

Исследования в области регенерации щелочи из красных шламов проводились во многих странах, но особенно в Венгрии [71,72], а также в Германии [73], США [74], Японии [75].

В России исследовалась регенерация щелочи из шламов, главным образом, Североуральских бокситов [76], а также Высокопольских [77], бокситов Курской магнитной аномалии [77] и импортных бокситов [66,77]. В большинстве случаев было установлено, что наиболее оптимальными параметрами процесса являются: температура 80-95 °С; Ж : Т от 3:1 до 8:1; дозировка извести 1,5-4,0 моля на моль  $\text{Na}_2\text{O}$  шлама и продолжительность обработки 1,5-3 часа.

Например, красный шлам, состава (%): 13,36  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 45,52  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и 2,8  $\text{Na}_2\text{O}$  после промывки в заводских условиях в мешалке при Ж:Т = 3:1 при 90 °С в течение двух часов перемешивали с известью из расчета 3 моля  $\text{CaO}$  акт на 1 моль  $\text{Na}_2\text{O}$  шлама [31].

Полученный слабый щелочной раствор направлен в ветвь Байера основного глиноземного производства. Шлам после регенерации, фильтрации и промывки имел следующий состав (%): 12,6  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 7,9  $\text{SiO}_2$ ; 42,7  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 3,9  $\text{TiO}_2$ ; 18,8  $\text{CaO}$  и 0,9  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Красный шлам после промывки состава (%); 28,91  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 8,84  $\text{SiO}_2$ ; 33,31  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 6,5  $\text{CaO}$ ; 4,2  $\text{TiO}_2$  и 4,9  $\text{Na}_2\text{O}$  каустифицировали в мешалке емкостью 20 м<sup>3</sup> при Ж:Т = 2,5-2,8 к 1,80 и температуре 95 °С около 3,5 часов [78]. Дозировка извести составляла 2,5 моля  $\text{CaO}$  акт на 1 моль  $\text{Na}_2\text{O}$  шлама.

Степень регенерации составляла 50 %. Состав шлама после регенерации (%): 25,24  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 7,9  $\text{SiO}_2$ ; 29,41  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 14,72  $\text{CaO}$ ; 3,6  $\text{TiO}_2$  и 3,0  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Основная масса щелочи в красном шламе находится в связанном виде - гидроалюмосиликате натрия (ГАСН) (иногда возможно присутствие титаната натрия) и меньшая часть - в свободной отмываемой форме - алюминат натрия, едкий натр и сода.

Исследование взаимодействия красного шлама и гидроалюмосиликатов натрия с известью позволило выяснить его механизм [65, 79-81]. При добавке извести в пульпу красного шлама (смесь с промывной водой, содержащей небольшие количества едкого натра, алюмината

натрия и соды) происходит каустификация соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = 2\text{NaOH} + \text{CaCO}_3$  и образование гидроалюмината кальция  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  при взаимодействии алюмината натрия с известью. Последний подвергается старению с переходом в  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , который, в свою очередь, каустифицирует гидроалюмосиликат натрия шлама, образуя гидрогранат  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot (6-2n)\text{H}_2\text{O}$  и переводя в раствор  $\text{NaOH}$ .

Однако в большей степени процесс идет за счет взаимодействия ГАСНа с известью. Вначале происходит частичное замещение ионов натрия на ионы кальция с образованием натриево-кальциевого гидроалюмосиликата  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Затем он в присутствии  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  разлагается с образованием гидрограната и гидросиликата кальция  $m\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  с переводом в жидкую фазу едкого натра.

В случае наличия в растворе оксида алюминия возможно изоморфное частичное замещение  $\text{SiO}_4^{4-}$  на  $\text{AlO}_4^{5-}$  в структуре гидросиликата кальция. При этом возможно полное или частичное разрушение гидросиликата кальция с образованием гидрограната.

Ионный обмен будет происходить активно только в начале взаимодействия ГАСН с известью, так как растворимость ее в воде не велика и резко уменьшается с возрастанием в растворе содержания  $\text{Na}_2\text{O}$ . Поэтому скорость всего процесса регенерации определяется в целом скоростью разложения натриево-кальциевых гидроалюмосиликатов.

На основании получения результатов по регенерации щелочи из шламов бокситов различных месторождений были выявлены следующие пути ее возможного практического применения.

Вывод красного шлама с последнего промывателя основного цикла производства глинозема с Ж:Т = 2,5-3,5 и каустификация его в специальных аппаратах, каустицерах.

Ввод извести в один из последних промывателей и совмещение каустификации шлама с основной промывкой.

Ввод извести во второй или третий промыватель с последующей добавкой в промводу, соответственно третьего или четвертого промывателя соды для ее каустификации и доизвлечения теряемого в предыдущем промывателе глинозема.

Вывод шлама с конуса второго или третьего промывателя с Ж:Т = 2,5-3,5 на регенерацию щелочи в каустицерах с последующей добавкой соды.

Ввод извести в последний промыватель промышленного применения не нашел, хотя и неоднократно исследовался. Это связано с тем, что значительное количество регенерированной щелочи будет теряться с жидкой фазой, увлекаемой красным шламом и потеря глинозема с ним в процессе регенерации ничем не компенсируются. Преимуществом перед каустификацией отвального шлама в специальных аппаратах является меньшие капитальные затраты, связанные с их строительством и соответственно, эксплуатационные затраты.

Каустификация отвального шлама с последнего промывателя в специальных каустицерах длительное время промышленно использовалась на одном из венгерских заводов [82]. Из последнего шестого промывателя шламовая пульпа, содержащая около 350 г/л шлама и 3-5 г/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>O подается в первый бак батареи каустификаторов, состоящей из 5-8 баков емкостью 150 м<sup>3</sup> каждый. Сюда же подается известковое молоко из расчета 3,0-3,5 моля СаО на 1 моль Na<sub>2</sub>O шлама и для получения в шламе 6 -10 % СаО. Процесс при 80°С идет в течении 5-8 часов. С последнего каустификатора пульпа направляется на фильтры. После первой фильтрации шлам репульпируют и фильтруют повторно.

После каустификации получался раствор с 10-11 г/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>O и направлялся в промывную систему ветви Байера. Извлечение щелочи из красного шлама составляло 40-50 %, на тонну шлама расходовалось 0,14-0,15 т. извести.

В последующем на этом же заводе внедрили комплексную каустификацию красного шлама, сущность которой заключается в следующем [72,80]. В случае принятой шестикратной промывки красного шламам пульпа с конца второго, третьего или четвертого промывателя выводится в обходной путь через каустицеры. Предварительно пульпу нагревают до 90-100 °С и в первый каустификатор вместе со шламовой пульпой вводят известковое молоко.

При этом каустифицируется сода, содержащаяся в промывной воде, и происходит извлечение из шлама в раствор Na<sub>2</sub>O в виде едкого натра. Одновременно из промывки теряется со шламом некоторое количество оксида алюминия. В один из последующих каустификаторов вводят свежую соду и (или) «рыжую» соду с выпарки, которые каустифицируются с образованием NaOH и доизвлечением в раствор части потерянного в предыдущих каустификаторах с гидроалюминатом кальция и гидрогранатом глинозема. Таким образом, за счет каустификации соды и регенерации щелочи из шлама компенсируется часть потерь едкого натра в процессе Байера, так как каустифицированный шлам вместе с обогащенной едким натром промывкой проходит через оставшиеся стадии операции промывки. Так он, по существу, становится промытым.

В случае переработки в каустификаторах больших количеств соды, потери в конце промывочной линии будут увеличиваться. Во избежание этого, используется установленный дополнительно отстойник, в котором отделяющийся каустифицированный красный шлам, направляется на последующую стадию промывки, а жидкая фаза идет в один из предстоящих промывателей, имеющий подобную концентрацию промывной воды.

При температуре каустификации 92 °С и расходе извести 50,5-63,5 кг на 1 т глинозема извлечение NaOH из шлама составляет 10-18 кг на 1 т глинозема, образуется за счет каустификации соды промывной воды 9,5-9,9 кг NaOH на 1 т глинозема, за счет каустификации вводимой соды 3,7-13,5 кг NaOH на 1 т глинозема. Потери Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при каустификации - 4,8-6,5

кг на 1 т глинозема.

На промышленных шламовых пульпах одного из заводов проведено исследование по вводу извести в третий промыватель при пятикратной схеме промывки шламов с последующим вводом в четвертый промыватель соды [67]. Опыты проводились при различных дозировках извести и соды. Установлено, что при этом можно извлечь из шлама не менее 25 % щелочи, полностью каустифицировать вводимую соду и на 40-45 % прокаустифицировать содержащуюся соду в промводе. Предложена оптимальная дозировка извести 1,5-2,0 моля на 1 моль  $\text{Na}_2\text{O}$  шлама, добавки соды - 30-40 кг  $\text{Na}_2\text{O}_4$  на 1 т шлама. При этом можно получить красный шлак с содержанием до 1,5 %  $\text{Na}_2\text{O}$  (при 2,5 %  $\text{Na}_2\text{O}$  в исходном шламе). Потерь глинозема не наблюдалось, а в ряде случаев наоборот, было его доизвлечение.

В Венгрии [83] с целью избирательного удаления из красных шламов натрия изучалось их бактериальное выщелачивание.

### 1.5 Выводы по главе

1. В настоящее время использование красных шламов в процессах агломерации железосодержащих материалов в промышленных объемах не производится. Ранее проведенные исследования не содержат полной информации о шихтовых условиях процесса и имеют не однозначные заключения об эффективности добавки красных шламов в агломерационную шихту на качество агломерата. В связи с этим возникает необходимость проведения опытных спеканий с добавлением красного шлама в промышленные шихты различных генезисов с целью изучения механизма поведения данной добавки, как расплавообразующего компонента.

2. Зная, что отвальный красный шлак содержит значительное количество **щелочей**, что несомненно повлечет ухудшение показателей работы доменной печи при переработке такого агломерата, необходимо разработать комплекс мер по предварительной подготовке красного шлама перед вовлечением его в металлургический передел.

## 2. Материалы и методы исследования

### 2.1 Описание основных методов исследования

#### 2.1.1. Отбор проб

Отбор проб на химический анализ проводился согласно ГОСТ 15054-80.

Отбор проб для оптического исследования фазовых превращений, происходящих при спекании агломерата в чаше или на аглоленте пробы агломерата, как правило, отбираются из нижней части пирога, где процесс протекает более полно и все физико-химические процессы были завершены.

Схематичная разделка пирога спеченного агломерата в ходе проведения полупромышленных спеканий приведена на рисунке 2.1. Для оптических исследований

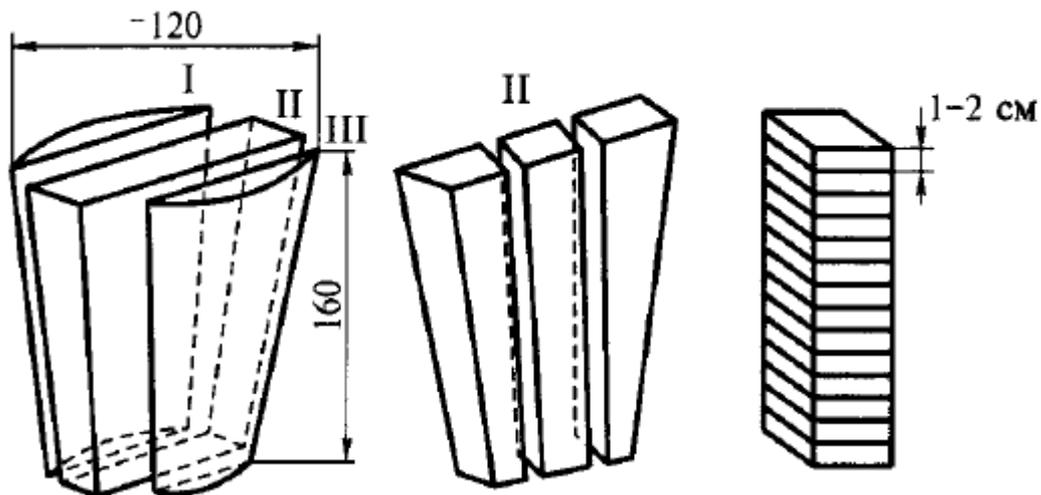


Рисунок 2.1 – Схема разборки агломерационного пирога

#### 2.1.2. Атомно-эмиссионный анализ

Определение химического анализа красного шлама атомно-эмиссионным анализом проводили на спектрометре iCAP 6300 фирмы “Thermo Electron Corporation”, США, с радиальным наблюдением плазмы. Оптимизированная конструкция спектрометра обеспечивает одновременное измерение любых аналитических линий в диапазоне от 166 до 847 нм с высоким разрешением. Прибор оснащен современным полупроводниковым твердотельным детектором и мощной высокоэффективной оптической системой (оптическая система Эшелле). Оптическая система Эшелле использует два оптических компонента, располагающихся перпендикулярно

друг к другу. Одним из диспергирующих устройств является Эшелле решетка, которая груба по сравнению с обычной дифракционной решеткой. Эшелле решетка разделяет полихроматическое излучение на отдельные монохроматические пучки и создает множественные, перекрывающиеся спектральные порядки. Другое диспергирующее устройство разделяет или перекрестно разлагает перекрывающиеся порядки на двухмерные структуры – эшеллеграммы.

Спектрометры с Эшелле решетками дают преимущества, отличные от обычных спектрометров. Во-первых, оптика дает очень хорошую эффективность для каждого из спектральных порядков. Во-вторых, система имеет отличное разрешение, так как в ней используются обычно более высокие спектральные порядки (улучшение разрешения проявляется с увеличением порядка). В приборе использован улучшенный полупроводниковый твердотельный детектор с высокой чувствительностью и разрешением – устройство с инъекцией заряда (УИЗ – CID).

Рабочие параметры прибора приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Рабочие параметры спектрометра iCAP 6300

Параметр	Значение
Мощность генератора	750-1600 Вт
Высота наблюдения спектра	8-25 мм над верхним витком индуктора
Разрешение	7 пм на длине волны 200 нм.
Распылительный поток аргона	0,7 л/мин
Вспомогательный поток аргона	0,5 л/мин
Охлаждающий поток аргона	12 л/мин

Управление спектрометром осуществляется компьютерной программой ITEVA на русском языке.

При атомно-эмиссионном методе анализа с индуктивно-связанной плазмой пробы вводят в разряд в виде аэрозолей растворов. Состав растворов должен адекватно отражать химический состав анализируемых проб и не создавать помех при измерении интенсивности спектральных линий. Поэтому особое внимание было уделено выбору способа разложения твердых проб с целью достижения количественного перевода определяемых элементов из исходной пробы в анализируемый раствор, предотвращения загрязнения раствора определяемыми элементами и достижения минимальной кислотности и засоления анализируемого раствора [84].

### 2.1.3 Оптическая микроскопия

Микроскопические исследования представляют собой одно из важнейших и в то же время наиболее простых и доступных средств изучения вещественного состава образцов. Изучение минеральных составляющих исследуемых образцов проводят с помощью микроскопов на полированных шлифах. К числу оптических свойств в этом случае относятся показатель отражения, т.е. способность минерала отражать от своей поверхности определенное количество света, характер двупреломления и цвет минерала.

Для изготовления полированных шлифов используются следующие операции:

- 1) цементирование образца в растворе канифоли путем нагрева раствора до кипения, выдержки в течение 1...2 мин и последующего охлаждения;
- 2) грубая обработка образцов зеленым электрокорундом 8 до получения нужного размера поверхности;
- 3) цементирование образца аналогично пункту 1;
- 4) обработка на ровном диске с добавлением микропорошка электрокорунда 14 до получения ровной поверхности;
- 5) обработка на ровном стекле с добавлением микропорошка электрокорунда М-7, М-5, полировка оксидом хрома и доводка на диске с сукном [85].

Изготовление шлифов из сыпучих материалов включает дополнительную операцию - прессование, т.е. получение прочных брикетов, из которых можно изготовить полированные шлифы по вышеописанной методике. Для этого используют связующее, с которым смешивают исследуемое сыпучее вещество, помещают в форму, зажимают прессом и подвергают нагреву, в результате которого происходит затвердевание связующего вещества.

Изучение микроструктуры всех образцов проводилось на аппаратном комплексе, включающем:

- 1) лабораторный инвертированный микроскоп Leica DM ILM с оптикой высокого разрешения НС производства фирмы Leica Microsystems (Германия). Данный микроскоп снабжен окуляром с десятикратным увеличением и набором объективов серии N PLAN с пяти-, двадцати-, пятидесяти- и стократным увеличением, размещенными в держателе объективов револьверного типа и позволяющими получать пятидесяти-, двухсот-, пятисот- и тысячекратное общее увеличение. Микроскоп оснащен механическим столиком 247x230 мм (перемещение 60x40 мм) с внутренними отверстиями диаметром 80, 40, 30 и 20 мм.
- 2) цифровую цветную видеокамеру высокого разрешения ½ дюйма Leica DC 300, обеспечивающую передачу информации в реальном масштабе времени. Частота съемки - 1...10 кадров в секунду. Разрешающая способность 2048x1526 (3,2 мегапикселей) в стандартном

режиме и 7,2 мегапикселей в режиме высокого разрешения, color 12 bit. Автоматическая балансировка белого. Точная цветопередача и передача геометрических размеров.

3) персональный компьютер, оснащенный специальной платой захвата изображений высокого разрешения посредством цифровой камеры, установленной на микроскоп. На компьютер установлено специализированное программное обеспечение, разработанное фирмой Leica Microsystems, позволяющее обрабатывать и сохранять полученное с камеры изображение.

Макроструктура образцов исследовалась на стереомикроскопе с непрерывным изменением увеличения 6,3:1 Leica S6E. Угол наклона тубуса 38°.

#### 2.1.4. Мессбауэровская спектроскопия $Fe^{57}$ в изучении фазового состава железорудного сырья

Мессбауэровская (ЯГР) спектроскопия основана на эффекте Мессбауэра, заключающемся в резонансном испускании и поглощении гамма-квантов ядрами изотопов. Основным источником информации в мессбауэровской спектроскопии является спектр, представляющий зависимость интенсивности прошедшего через поглотитель излучения, т.е. анализируемый объект, от скорости движения источника излучения. Основными параметрами мессбауэровских спектров являются: изомерный сдвиг, квадрупольное расщепление, магнитные поля на ядрах резонансных элементов, величина резонансного эффекта, пропорциональная площади спектра и содержанию железа в образце [86].

Первичная информация, получаемая из ЯГР-спектров, дает представление: о валентных состояниях ионов железа и характере их химической связи; об особенностях состава минералов; об особенностях их структуры; о магнитной структуре минералов; о минеральных формах железа и количественных их соотношениях. На основании полученной первичной информации, могут решаться задачи: количественного определения железа, связанного с минеральными фазами, а в отдельных случаях содержание всей фазы; регистрации и идентификации фазовых переходов и фазовых превращений, магнитного состояния минералов и другие задачи.

При изучении фазового состава минерального сырья различия мессбауэровских спектров позволяют проводить не только диагностику минералов железа, но и количественно оценивать распределение валентных и минеральных форм этих элементов в анализируемых образцах. Относительное содержание железа, связанного с каждой минеральной формой производится по площадям составляющих компонент. Учет различий вероятности резонансного эффекта слагающих фаз при этом определяется предварительно анализом относительно некоторого стандарта, и в виде поправочных коэффициентов вводится при пересчете содержаний железа.

Для измерения используются спектрометры электродинамического типа MS-1104Em, ЯГРС-4М и другие. В качестве источника гамма-излучения используется  $\text{Co}^{57}$  в матрице хрома. Изомерный сдвиг определяется относительно  $\alpha\text{-Fe}$ . Для измерения используются пробы навеской от 100 до 200 мг, измельченные до 0,05...0,07 мм. Чувствительность метода составляет порядка 0,5 % железа.

При количественном анализе пробы изготавливаются в виде таблетки путем смешивания пробы с предварительно нагретым парафином и последующим прессованием. Перед началом измерений снимается стандартный образец  $\alpha\text{-Fe}$  для проверки спектрометра и калибровки ЯГР-спектров. Исследуемый образец помещают в измерительный блок между источником излучения и детектором, а затем проводят измерение. При достижении отношения интенсивности резонансного пика к статистическому разбросу 25...30, ЯГР-спектр записывается в виде файла в память персонального компьютера, а затем производится его обработка по программе. «Univem MS», разработанной в РГУ (Ростов). Критерием наилучшего разложения мессбауэровского спектра на составляющие является  $\min \chi^2$  - параметр, оценивающий приближение расчетного спектра к экспериментальному. Суть компьютерной обработки заключается в том, что выбирается несколько моделей разложения спектра в зависимости от числа предполагаемых фаз, валентных состояний ионов железа и числа занимаемых ими позиций. Для этого используется предварительная информация об образцах и визуальный анализ спектра ЯГР [87].

### 2.1.5 Рентгеноспектральный электроннозондовый микроанализ

Рентгеноспектральное микрозондирование – метод исследования химического состава вещества в точке, основан на локальном возбуждении характеристического рентгеновского излучения атомов элементов в микроскопической области шлифа узким сфокусированным электронным пучком. С помощью этого метода можно проводить количественный анализ химического состава минералов с полированной поверхности шлифа на все элементы периодической системы, начиная с бора. Локальность, т.е. площадь измеряемого вещества, у разных систем микроанализаторов различна и колеблется в пределах 1...2 мкм, относительная точность соответственно – в пределах от 0,1 до 1,0 %. Сочетание высокой локальности и большой точности с возможностью провести полный химический анализ дает этому методу большое преимущество перед существующими методами химического анализа вещества [88].

## 2.2 Исследование химических, минералогических и металлургических свойств красного шлама «Уральского алюминиевого завода»

### 2.2.1. Химический анализ шламов «Уральского алюминиевого завода»

При решении проблемы рационального и комплексного использования отходов производства глинозема существенную роль играет правильное установление химического состава красного шлама и продуктов его переработки. Поскольку для оценки эффективности технологических процессов необходимо осуществлять одновременный контроль содержания большого ряда элементов, обладающих разными химико-аналитическими свойствами (Al, As, B, Ba, C, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, K, La и других РЗЭ, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, S, Sc, Si, Sn, Ti, V, W, Y, Zn и Zr), для анализа красного шлама применен комплекс аналитических методов: атомно-эмиссионный с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) для определения большинства контролируемых элементов, инфракрасно-абсорбционный для определения S и C и гравиметрический для определения  $\text{SiO}_2$ .

Исследовались четыре пробы текущего красного шлама УАЗа. Первые три пробы весом по ~1 кг отбирались в октябре 2010 г. с суточным интервалом. Четвертая проба, общим весом ~10 кг была отобрана в апреле 2011 г.

Перед проведением химических анализов пробы высушивались при температуре 105°C до прекращения потери веса (в течение 10 часов). Потери веса при прокаливании на воздухе высушенных образцов при температуре 900 °C составили 8 – 10%.

Предварительно была проведена проверка образцов красного шлама на радиационную безопасность посредством измерения уровня мощности эквивалентной дозы (МЭД) в мкЗв/час (или мощности экспозиционной дозы в мкР/час) с помощью индикатора внешнего гамма-излучения «Белла». Полученные значения МЭД не превышали мощности дозы естественного фона, которая составляет около 0,15 мкЗв/час (15 мкР/час), что позволило сделать вывод об отсутствии повышенной радиоактивности данного материала. Кроме того, были сделаны теоретические расчеты возможной радиоактивности красного шлама, которые также подтвердили его радиационную безопасность.

Исследования проводили с тремя образцами красного шлама, отобранными из разных точек шламохранилища. Для растворения применяли последовательную обработку навесок анализируемых проб азотной, хлороводородной и хлорной кислотами в присутствии и без фтороводородной кислоты. В отсутствие фтороводородной кислоты в раствор переходят все элементы за исключением кремния, который остается в виде нерастворимого оксида или

силикатов и частично удерживает в осадке алюминий. Применение фтороводородной кислоты способствует более полному переводению алюминия в раствор.

Для последующего спектрального анализа растворенных проб были выбраны наиболее чувствительные линии определяемых элементов, калибровку спектрометра проводили с использованием универсальных многокомпонентных смесей (США), содержащих по 1 мкг/мл определяемых элементов.

Таким образом, были получены предварительные данные о химическом составе красного шлама (табл.2), что позволило перейти к более детальной разработке методики определения Al, As, B, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, K, La и других РЗЭ, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, Sc, Sn, Ti, V, W, Y, Zn и Zr методом АЭС-ИСП.

Определение S и C в красных шламах проводили инфракрасно-абсорбционным методом на анализаторе CS-230ИН фирмы «LECO», США. Принцип действия анализатора основан на сжигании образцов материалов, помещаемых в специальные керамические тигли, в индукционной печи и последующем измерении содержания C и S в виде газообразных CO<sub>2</sub> и SO<sub>2</sub> методом инфракрасной абсорбции. Основной проблемой при анализе красного шлама явилось отсутствие стандартных образцов состава данного материала. С учетом этого были подобраны условия сжигания анализируемых проб, которые позволили использовать для калибровки прибора стандартные образцы состава сталей. Для этого в керамические тигли помещали железные чипсы, навеску анализируемой пробы массой 100 мг, в качестве плавня использовали Lescosel II (смесь вольфрама и олова). Содержание оксида кремния определяли гравиметрическим методом. Результаты химического анализа представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Результаты анализа проб красного шлама, отобранных в октябре 2010 г.

Определяемый элемент, % масс.	Проба		
	КШ 1	КШ 2	КШ 3
Ag	$\leq 1 \cdot 10^{-3}$	$\leq 1 \cdot 10^{-3}$	$\leq 1 \cdot 10^{-3}$
Al	5,6	5,4	5,8
As	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$
Au	$\leq 1 \cdot 10^{-3}$	$\leq 1 \cdot 10^{-3}$	$\leq 1 \cdot 10^{-3}$
B	$\leq 5 \cdot 10^{-3}$	$\leq 5 \cdot 10^{-3}$	$\leq 5 \cdot 10^{-3}$
Ba	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$
Be	$\leq 1 \cdot 10^{-3}$	$\leq 1 \cdot 10^{-3}$	$\leq 1 \cdot 10^{-3}$
C	0,80	0,99	0,71
Ca	7,0	7,8	5,4
Co	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$

Cr	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$
Cu	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
Fe	31,7	30,4	32,5
K	$6,0 \cdot 10^{-2}$	$6,0 \cdot 10^{-2}$	$9,7 \cdot 10^{-2}$
La	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$
Mg	0,38	0,45	0,36
Mn	0,38	0,33	0,43
Mo	$\leq 5 \cdot 10^{-2}$	$\leq 5 \cdot 10^{-2}$	$\leq 5 \cdot 10^{-2}$
Na	1,4	1,3	2,0
Nb	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$
Ni	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$
P	0,24	0,31	0,19
Pb	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$
S	1,13	1,41	0,86
Sc	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
SiO <sub>2</sub>	8,6	10,5	10,6
Ti	2,3	2,2	2,3
V	$5,3 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \cdot 10^{-2}$	$4,3 \cdot 10^{-2}$
Y	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$
Zn	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$
Zr	$8,3 \cdot 10^{-2}$	$7,8 \cdot 10^{-2}$	$8,7 \cdot 10^{-2}$

Предварительные исследования показали, что применение фтороводородной кислоты при растворении проб красного шлама для последующего спектрального анализа приводит к существенным потерям бора в результате образования его летучего фторида. Кроме того, в этом случае становится невозможным гравиметрическое определение кремния, так как происходит растворение осадка оксида кремния также с образованием летучего фторида. Последующие исследования проводили с представительной пробой исходного красного шлама, из которого в результате экспериментальной плавки были получены пробы шлама и чугуна. Для исключения потерь бора и кремния, а также количественного перевода алюминия в раствор (см. выше) вместо фтороводородной кислоты применили серную и фосфорную кислоты. Опыты показали, что наиболее полное извлечение всех определяемых элементов наблюдается при использовании смеси концентрированных серной и фосфорной кислот (2:1) с последующей обработкой полученного раствора концентрированной хлорной кислотой. При этом в осадке остается оксид кремния, что позволяет одновременно проводить его гравиметрическое

определение. Для уточнения результатов определения бора был разработан упрощенный вариант вскрытия проб обработкой разбавленной (1:1) азотной кислотой при слабом нагревании, при котором достигается селективное количественное извлечение бора в раствор.

Чтобы исключить загрязнение анализируемой пробы натрием и бором, содержащимися в стеклянной химической посуде, навеску пробы массой 0,1 г помещали в тигель из стеклоуглерода, обрабатывали ее при нагревании 10 мл смеси серной и фосфорной кислот и 2 мл хлорной кислоты. Полученный раствор доводили дистиллированной водой до объема ~ 60 мл и фильтровали через плотный фильтр в полипропиленовую колбу вместимостью 100 мл. Объем фильтрата доводили до метки водой, полученный раствор разбавляли в 10 раз азотной кислотой (1:20) и анализировали на спектрометре iCAP 6300. Бумажный фильтр с осадком сжигали в муфельной печи при 900°C в течение 1 часа, измеряли массу осадка на аналитических весах и рассчитывали содержание оксида кремния в анализируемых пробах.

Для подтверждения достоверности полученных результатов провели сравнительные анализы пробы шлама в ВИМСе и в ООО «Термо Техно». В ВИМСе осуществляли рентгенофлуоресцентный анализ на приборе MagiX PRO фирмы PHIPS с волновой дисперсией с применением 8 кристаллдифракционных анализаторов, позволяющих анализировать химические элементы от углерода до урана. Прибор использует рентгеновскую трубку с родиевым анодом с высоким напряжением до 60 кВ при токе до 125 мА. В ООО «Термо Техно» рентгенофлуоресцентный анализ выполняли на приборе ARL 9900 (XRD +XRF).

Результаты анализов красного шлама, проведенного различными методами, представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Результаты анализов пробы красного шлама, отобранной в апреле 2011 г.

№ п/п	Определяемый элемент	Содержание определяемых элементов в красном шламе, % масс.		
		МИСиС	ВИМС	Термо Техно
1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,5	12,3	15,9
2	As	0,012	0,0095	0,0067
3	B	0,0066	не определяли	не определяли
4	Ba	0,017	0,023	не определяли
5	CaO	9,65	9,5	9,2
6	Ce	0,048	0,093	0,024
7	Co	0,013	0,0072	0,012
8	Cr	0,024	0,011	0,024
9	CuO	0,016	0,016	0,015
10	Dy	0,006	не определяли	не определяли
11	Er	< 0,005	не определяли	не определяли
12	Eu	0,001	не определяли	не определяли
13	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	46,5	50,3	45,5
14	Ga	< 0,05	0,0021	0,0014
15	Gd	0,005	не определяли	не определяли
16	Ho	< 0,01	не определяли	не определяли

17	K <sub>2</sub> O	0,24	0,23	0,28
18	La	0,031	0,047	не определяли
19	Lu	0,0004	не определяли	не определяли
20	MgO	0,78	0,79	1,12
21	MnO	0,74	0,87	0,79
22	Mo	< 0,001	0,0002	не определяли
23	Na <sub>2</sub> O	4,7	5,2	7,7
24	Nb	0,010	0,0076	0,0050
25	Nd	0,028	0,044	0,016
26	NiO	0,037	0,041	0,036
27	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,76	0,22	0,66
28	Pb	0,024	0,018	0,014
29	Pr	< 0,01	0,0087	не определяли
30	Sc	0,010	0,0003	0,0082
31	Sm	0,005	0,0075	не определяли
32	Sn	< 0,05	0,0013	не определяли
33	Sr	0,15	0,15	0,14
34	Tb	< 0,001	не определяли	не определяли
35	TiO <sub>2</sub>	4,3	4,7	4,6
36	Tm	< 0,001	не определяли	не определяли
37	Th	< 0,10	0,0065	<0,001
38	U	< 0,10	0,0022	<0,001
39	V	0,047	0,088	0,055
40	W	< 0,01	< 0,001	не определяли
41	Y	0,023	0,021	0,023
42	Yb	0,002	0,0007	не определяли
43	Zn	< 0,05	0,024	0,014
44	Zr	0,081	0,099	0,094
45	SiO <sub>2</sub>	13,5	12,4	12,3
46	C	0,69	не определяли	не определяли
47	S	0,83	1,14	0,51

Правильность полученных результатов проверяли методом варьирования навесок, введения добавок и сопоставлением с результатами, полученными методом рентгенофлуоресцентного анализа, проведенного в аналитических лабораториях ВИМСа и «Термо Техно». Из таблицы 2.3 видно, что большинство результатов, полученных разными методами, совпадают удовлетворительно. Однако в ряде случаев наблюдаются существенные расхождения результатов рентгенофлуоресцентного анализа как между собой, так и с результатами АЭС-ИСП, например, результаты определения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Се, Со, Сг, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Na<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Это можно объяснить отсутствием адекватных стандартных образцов красного шлама и шлака, которые требуются для получения точных результатов при использовании рентгенофлуоресцентного метода анализа. В то же время, АЭС-ИСП не требует наличия адекватных стандартных образцов, так как калибровка спектрометра проводится по растворам сравнения, имитирующим химический состав растворов анализируемых проб. Таким образом, наши исследования показали преимущества применения АЭС-ИСП при анализе таких сложных

аналитических объектов, какими являются красные шламы и шлаки, полученные при их переработке.

Определение S и C проводили инфракрасно-абсорбционным методом на анализаторе CS-230ИН фирмы «LECO», США. Принцип действия анализатора основан на сжигании образцов материалов, помещаемых в специальные керамические тигли, в индукционной печи и последующем измерении содержания C и S в виде газообразных  $\text{CO}_2$  и  $\text{SO}_2$  методом инфракрасной абсорбции. Основной проблемой при анализе красного шлама и шлака явилось отсутствие стандартных образцов состава данных материалов. С учетом этого были подобраны условия сжигания анализируемых проб, которые позволили использовать для калибровки прибора стандартные образцы состава сталей. Для этого в керамические тигли помещали железные чипсы, навеску анализируемой пробы массой 100 мг, в качестве плавня использовали Lesocel II (смесь вольфрама и олова). Анализ чугуна проводили по стандартной методике.

## 2.2.2. Исследование фазового состава шлама

### 2.2.2.1. Оптическая микроскопия

Качественный фазовый состав красных шламов был определен с помощью оптической микроскопии на цифровом микроскопе фирмы Карл Цейс (Германия). Для анализа были изготовлены брикеты из всех образцов отобранного красного шлама с плоской полированной поверхностью с использованием установки прессования и шлифовки METCON Finopress. На рисунке 2.2 показан оптический микроснимок образца красного шлама с различным увеличением 100 и 500 крат. Основными наблюдаемыми фазами под микроскопом является гематит и хлорит (шамозит).

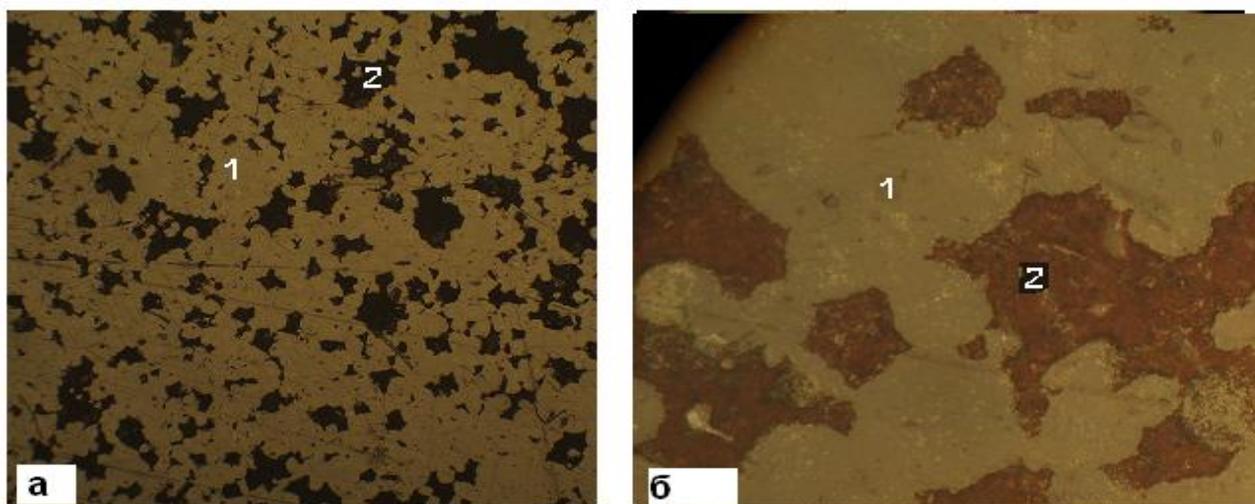


Рисунок 2.2 – Микроснимок брикета красного шлама: а – увеличение 100; б – увеличение 500, (1-гематит, 2 - шамозит).

Фазовый состав других образцов красного шлама аналогичен приведенному на рисунке 2.2.

### 2.2.2.2 Рентгенография

Рентгенографические исследования проводили на пробе высушенного при 105°C до прекращения потери веса образце красного шлама.

Измерения были выполнены на рентгеновском дифрактометре X'Pert PRO (Panalytical, Нидерланды) в ВИМСе. Условия съемки: монохроматизированное  $\text{CuK}\alpha$  - излучение,  $V = 50\text{kV}$ ,  $I = 40\text{ Ma}$ , непрерывный шаг сканирования 0,02 град  $2\theta$ , время счета импульсов 0,5 с.

Результаты рентгенофазового количественного анализа (РФКА) красного шлама (%): Гематит ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) –  $40 \pm 2$ ; гетит ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) –  $1,5 \div 2$ ; хлорит – 10; кальцит ( $\text{CaCO}_3$ ) – 2; канкринит ( $\text{Na}_6\text{Ca}_2[\text{AlSiO}_4]_6(\text{OH}_2)(\text{CO}_3)$ ) - гидроканкринит  $\approx 8$ ; гидрогранат с общей формулой переменного состава  $\text{R}^{2+}_3\text{R}^{3+}_2[\text{SiO}_4]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{R}^{2+} = \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$ ;  $\text{R}^{3+} = \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{3+}$  ( $a = 12,42 \text{ \AA}$ )  $\approx 8$ ; рентгеноаморфная фаза – 30.

Рентгенофазовый количественный анализ образца исходного красного шлама был проведен также на оборудовании ООО «Термо Техно». Результаты количественного рентгенофазового анализа по методу Ритвельда / ПО «Siroquant» приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Фазовый анализ исходного красного шлама

Фаза	Химическая формула	содержание (% вес.)	погрешность
гематит,	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ , возм. $\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3$	53.8	0.5
гранат	$\text{Ca}_{2.93} \text{Al}_{1.97} (\text{Si}_{6.64} \text{O}_{2.56}) (\text{OH})_{9.44}$	13.8	0.3
канкринит	$\text{Na}_{7.262} (\text{CO}_3)_{0.932} \text{Al}_6 \text{Si}_6 \text{O}_{24}$	13.2	0.4
хлорит (др. названия «шамозит», «клинохлор») [2]	$(\text{Fe}, \text{Al}, \text{Mg})_6 (\text{Si}, \text{Al})_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_8$	8.4	0.3
слюда (мусковит, 3Т)	$(\text{K}, \text{Na}) (\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2 (\text{Si}_{3.1} \text{Al}_{0.9}) \text{O}_{10} (\text{OH})_2$	4.2	0.5
слюда (модификация «Biotite, 1M»)	$(\text{K}_{1.88} \text{Na}_{0.12}) (\text{Mg}_{4.67} \text{Fe}_{0.5} \text{Ti}_{1.83}) (\text{Al}_{12.12} \text{Si}_{5.88} \text{O}_{20}) \text{O}_2 \text{F}_2$	2.2	0.4
кальцит	$\text{CaCO}_3$	2.0	0.2
анатаз	$\text{TiO}_2$	1.9	0.2
кристобалит	$\text{SiO}_2$	0.6	0.2

Несмотря на некоторые различия в полученных результатах, можно сделать выводы о том, что базовой составляющей красных шламов, содержащей железо, является гематит, включающий примеси  $\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3$  и гетит. В заметных количествах присутствуют: гранат (гидрогранат), канкринит (гидроканкринит), хлорит, слюда, кальцит, анатаз и кристобалит.

Фазовый состав состоит из ряда минералов, содержащих гидратную воду, не удаляющуюся при сушке при температуре 105°C.

### 2.2.2.3 Рентгеноспектральный микроанализ

Исследования были выполнены на приборе “JXA-8100” (Jeol, Япония) с энергодисперсионной системой “INCA Energy 400”. Результаты рентгеноспектрального микроанализа пяти участков исходного образца красного шлама приведены на рисунках 2.3 и 2.4 и в таблице 2.5. Увеличенное растровое изображение некоторых участков брикета красного шлама в обратных электронах и элементный состав зерен в точках замера, определенный на основе рентгеновского характеристического излучения показаны на рисунке 2.3. На рисунке 2.4 показано распределение в рентгеновском характеристическом излучении наиболее часто встречаемых элементов по площади участка, изображенного в обратных электронах.

Анализируя состав зерен согласно данным таблицы 2.5 можно выделить фазы: гематита (рис. 2.3а, сп.1 и 4; рис. 2.3b, сп. 4 и 5; рис.2.3с, сп. 1 и 2); хлорита (рис. 2.3а, сп. 2; рис. 2.3b, сп.1, 2 и 3; рис. 2.3с, сп. 1 и 2); апатита (рис. 2.3а, сп. 3 и 5); канкринита (рис.2.3b, сп.3): калиевых полевых шпатов (рис.2.3d, сп. 1 и 2).

Следует отметить, что в гематит может входить изоморфно алюминий, что отражается его связь с гематитом (рисунок 2.3а, сп. 1; рисунок 2.3е, сп. 2).

Растровое изображение участка в рентгеновском характеристическом излучении (рисунок 2.4) показывает, что большинство элементов в красном шламе рассеяны, что указывает на высокую дисперсность красных шламов. На этом участке выделяются зерно с повышенным содержанием алюминия, кремния, калия, что позволяет диагностировать калиевый полевой шпат.

Из рисунка 2.4 видно, что в зерне, где сосредоточены атомы железа концентрируются также такие элементы как алюминий, натрий, калий, сера, фосфор

Анализ результатов микрорентгеноспектрального анализа (таблица 2.5) показывает, что заниженная сумма в ряде анализов (в большинстве точек, где максимальное содержание Са) связана с присутствием кальцита и невозможностью метода определять содержание углерода, что приводит к дефициту баланса. Здесь же наблюдается максимальное содержание фосфора.

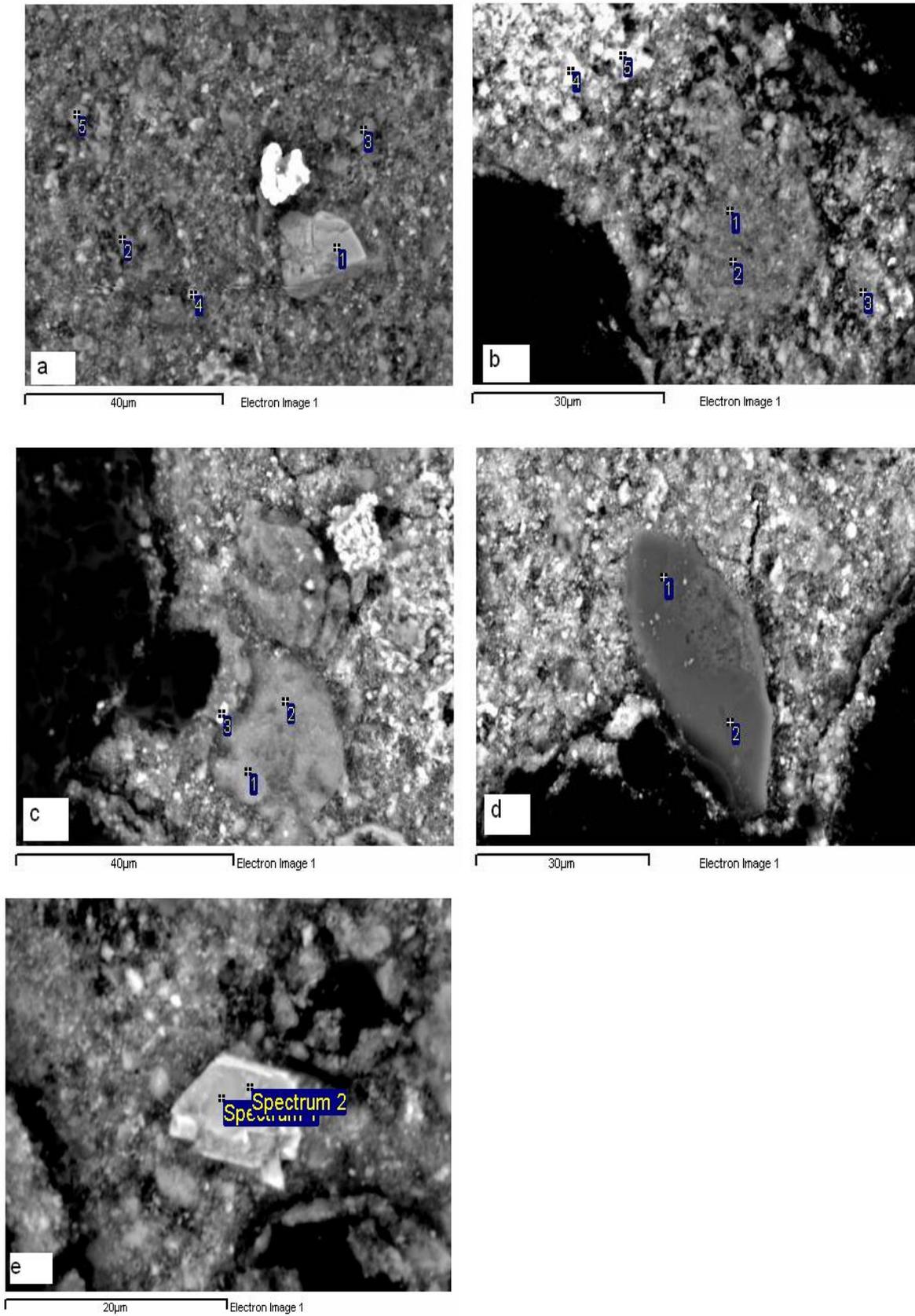


Рисунок 2.3 – Изображение участков (а, в, с, d, е) образца красного шлама в обратных электронах с точками замера состава

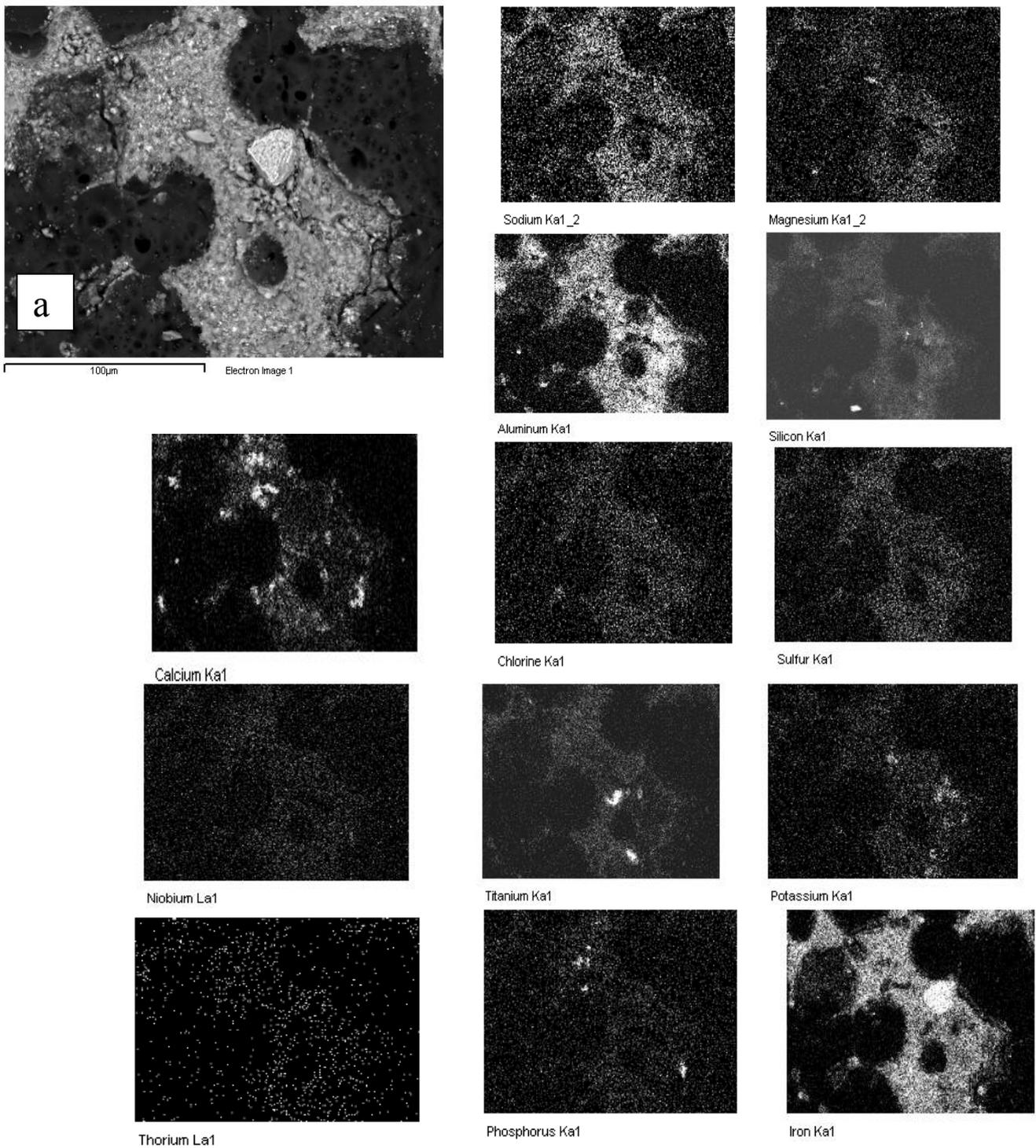


Рисунок 2.4 – Растровое изображение зерен участка брикета красного шлама: а – в обратных электронах; остальные в рентгеновском характеристическом излучении элементов соответственно названиям

Таблица 2.5 – Результаты микрорентгеноспектрального анализа образца красного шлама

№№ рис., спектров	Элементный состав в точках замера (масс. %)																				
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Nb	Ta	W	Th	U	O	Σ
Рис. 2.3а, сп.1	0,47	0,32	1,59	0,80	0,03	0,18	0,16	0,08	0,56	3,20	0,27	0,00	0,38	59,28	0,00	0,00	0,00	0,00	0,19	31,12	98,62
Рис. 2.3а, сп.2	4,21	3,89	12,87	8,47	0,15	0,38	0,74	0,39	0,58	0,76	0,03	0,01	0,54	29,71	0,24	0,50	0,32	0,05	0,00	39,96	103,82
Рис.2.3а, сп.3	3,02	0,28	1,42	0,00	11,28	0,15	0,17	0,00	29,33	0,50	0,24	0,00	0,03	4,49	0,00	0,54	0,52	0,00	0,00	31,64	83,60
Рис. 2.3а, сп.4	2,40	0,24	2,41	1,99	0,05	0,28	0,33	0,18	1,99	1,86	0,13	0,00	0,57	51,91	0,00	0,12	0,23	0,21	0,21	30,63	95,72
Рис. 2.3а, сп.5	2,43	0,27	1,46	0,00	12,64	0,20	0,07	0,00	29,03	0,58	0,06	0,07	0,00	5,74	0,00	0,00	0,12	0,00	0,00	33,50	86,19
Рис. 2.3b, сп.1	1,29	1,34	13,95	8,71	0,00	0,18	0,65	0,28	0,22	0,04	0,14		0,06	29,03				0,00	0,00	36,65	92,54
Рис. 2.3b, сп.2	1,31	1,21	13,40	8,45	0,00	0,32	0,63	0,23	0,29	0,05	0,03		0,11	29,38				0,00	0,06	36,16	91,62
Рис. 2.3b, сп.3	5,88	6,24	11,00	5,81	0,52	1,67	1,91	0,40	2,69	1,45	0,00		0,34	26,32				0,00	0,00	39,25	103,47
Рис. 2.3b, сп.4	2,70	0,14	2,08	1,40	0,06	0,31	0,53	0,28	0,55	1,02	0,12		0,26	52,44				0,21	0,00	28,68	90,79
Рис. 2.3b, сп.5	2,55	0,21	1,97	1,23	0,03	0,20	0,32	0,18	0,40	0,86	0,03		0,23	56,50				0,09	0,06	29,66	94,51
Рис. 2.3с, сп.1	3,67	3,17	10,18	6,74	0,00	1,11		0,61	0,68	0,47	0,07	0,05	1,40	33,91						37,51	99,59
Рис. 2.3с, сп.2	3,26	2,86	9,75	6,62	0,08	1,01		0,63	0,61	0,41	0,00	0,00	1,28	32,08						35,66	94,27
Рис. 2.3d, сп.1	0,24	1,22	17,70	22,42	0,00	0,07		7,83	0,17	0,47	0,02	0,01	0,00	1,58						44,96	96,71
Рис. 2.3d, сп.2	0,28	1,07	16,22	20,48	0,05	0,07		7,79	0,12	0,41	0,04	0,00	0,04	1,57						41,36	89,51
Рис. 2.3е, сп.1	0,40	0,25	0,61	0,11					0,23	0,92	0,48		0,12	66,02						30,32	99,50
Рис. 2.3е, сп.2	0,99	0,40	1,07	0,43					0,23	0,93	0,46		0,22	65,02						30,87	100,31

#### 2.2.2.4. Мессбауэровская спектроскопия

Методами мессбауэровской спектроскопии были исследованы 4 образца красных шламов. Мессбауэровские спектры снимались на спектрометре MS-1104Em с источником  $\text{Co}^{57}$  в матрице родия. Изомерный сдвиг определялся относительно  $\alpha\text{-Fe}$ . Для анализа использовали порошковые пробы навеской 100 мг. Обработка мессбауэровских спектров осуществлялась по программе Univem MS (РГУ, Ростов-на-Дону).

На рисунке 2.5 приведены мессбауэровские спектры четырех изученных образцов, а в таблице 2.6 их параметры, полученные после обработки по приведенной выше программе. Как следует из вида спектров и приведенных параметров, спектры всех образцов идентичны и различаются лишь незначительно по площадям компонентов, которые пропорциональны распределению железа по фазам. Интерпретация фаз приведена в таблице 2.6. Особенностью секстетов С1 и С2, отнесенных к гематиту, является тот факт, что магнитные поля на ядрах  $\text{Fe}^{57}$  у них ниже обычных. Если для секстета С1 уменьшение незначительно, 510 против 515 кЭ, то для секстета С2 уменьшение до 487 кЭ существенно. Такие отклонения могут быть объяснены различной дисперсностью частиц шлама, согласно чему с повышением дисперсности величина магнитного поля уменьшается. Уменьшение поля на ядрах  $\text{Fe}^{57}$  может наблюдаться также при вхождении алюминия в решетку гематита. Здесь эффект может быть суммарным. Трехвалентное железо, характеризующееся дублетом Д2, может быть обусловлено как тонкодисперсными гидроксидами железа, так и частично ионами входящими в шамозит, за счет окисления двухвалентного железа. В спектрах образцов 1-3 (рисунок 2.5 а, б, в) прослеживается секстет, соответствующий по параметрам гетиту. Кроме того, в образцах отмечаются следы магнетита, левые пики секстетов которых на спектрах можно наблюдать на внутренних склонах левых пиков у секстетов гематита. Ввиду малой интенсивности секстетов магнетита они на спектре не выделены.

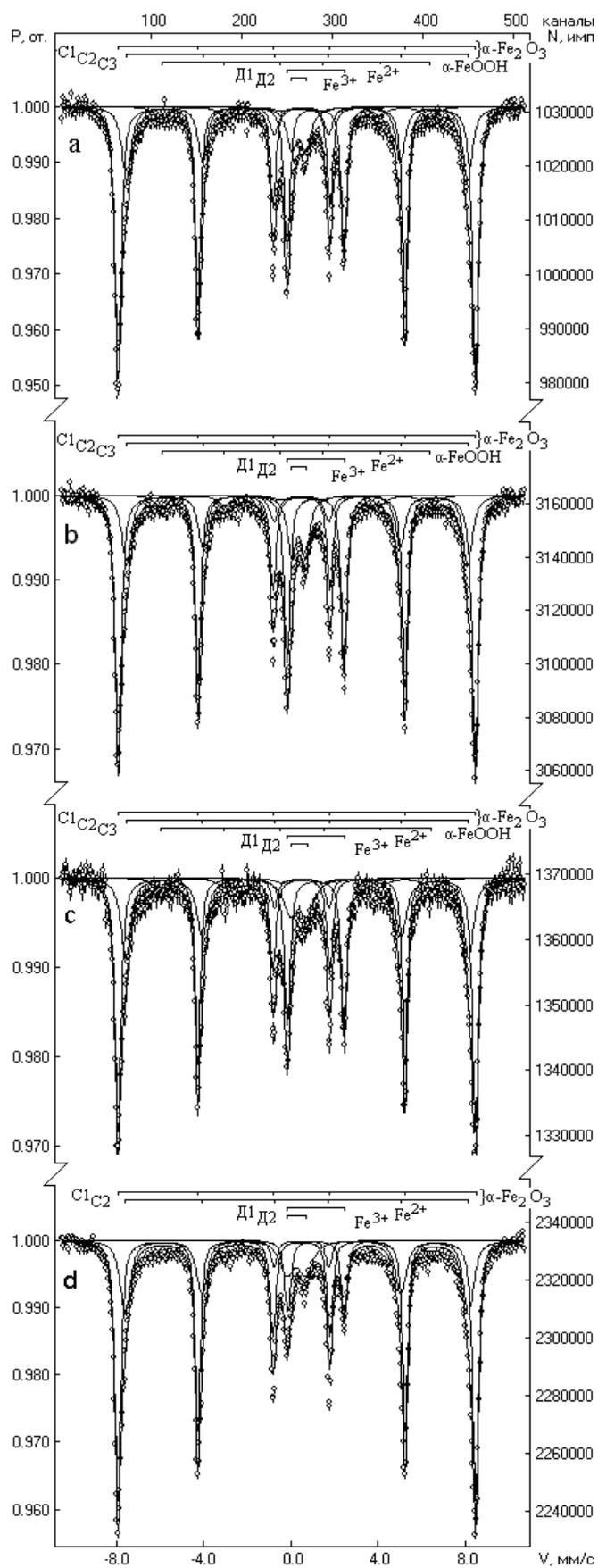


Рисунок 2.5 – Мессбауэровские спектры красных шламов: а – обр. 1; б – обр. 2; в – обр. 3; д – обр. 4

Таблица 2.6 – Мессбауэровские параметры образцов красных шламов и их интерпретация

Образец	Компонента спектра	Изомер-ный сдвиг $\delta$ , мм/с	Квадрупольное расщепление $\Delta$ , мм/с	Магнитные поля на ядрах $Fe^{57}$ Н, кЭ	Площади компонент S, %.	Интерпретация
1	C1( $Fe^{3+}$ )	0,37	-0,21	510	52	Гематит
	C2( $Fe^{3+}$ )	0,38	-0,20	487	23	Т/д гематит
	C3( $Fe^{3+}$ )	0,36	-0,29	383	6	Гетит
	Д1( $Fe^{2+}$ )	1,13	2,63		13	Шамозит
	Д2( $Fe^{3+}$ )	0,37	0,66		6	Т/д гидроксид Fe, $Fe^{3+}$ шамозита
2	C1( $Fe^{3+}$ )	0,37	-0,22	510	50	Гематит
	C2( $Fe^{3+}$ )	0,38	-0,20	487	21	Т/д гематит
	C3( $Fe^{3+}$ )	0,36	-0,29	383	5	Гетит
	Д1( $Fe^{2+}$ )	1,13	2,63		15	Шамозит
	Д2( $Fe^{3+}$ )	0,35	0,64		8	Т/д гидроксид Fe, $Fe^{3+}$ шамозита
3	C1( $Fe^{3+}$ )	0,37	-0,21	510	52	Гематит
	C2( $Fe^{3+}$ )	0,39	-0,20	487	23	Т/д гематит
	C3( $Fe^{3+}$ )	0,37	-0,29	383	6	Гетит
	Д1( $Fe^{2+}$ )	1,14	2,62		13	Шамозит
	Д2( $Fe^{3+}$ )	0,35	0,76		6	Т/д гидроксид Fe, $Fe^{3+}$ шамозита
4	C1( $Fe^{3+}$ )	0,37	-0,21	510	56	Гематит
	C2( $Fe^{3+}$ )	0,38	-0,20	489	28	Т/д гематит
	Д1( $Fe^{2+}$ )	1,15	2,60		8	Шамозит
	Д2( $Fe^{3+}$ )	0,35	0,88		8	Т/д гидроксид Fe, $Fe^{3+}$ шамозита

#### 2.2.2.5. Термические исследования

Термические исследования проводились на установке STA 449 С (Германия) в атмосфере аргона в диапазоне температур 20 –1400 °С. Использовались порошковые пробы массой 50- 70 мг.

На рисунке 2.6 приведены кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и потери массы (ТГ) четырех образцов красных шламов. В целом кривые как ДСК, так и ТГ идентичны. Различия имеются лишь в интенсивности отдельных термических эффектов. Эндотермические пики и потеря массы в диапазоне до 300 °С связаны с потерей

сорбционной воды. Слабоинтенсивные эндотермические эффекты в диапазоне температур до 300 – 400 °С связаны с потерей гидроксильных групп гидроксидами железа. Размытые эндотермические пики в диапазоне 500 – 600 °С и 770 – 800 °С связаны с разложением хлорита и потерей им гидроксильных групп и летучих, пики в диапазоне 1180 – 1260 °С связаны с диссоциацией гематита, восстановлением железа плавлением силикатной составляющей красных шламов.

На рисунке 2.6 (d) приведена термограмма образца красного шлама, отобранного в апреле 2011 г. Эндотермический эффект при нагреве выше температуры 1288 °С, отсутствующий на термограммах а, б, с может быть связан с повышенным содержанием натрия (3,5 % по сравнению с 1,3 – 2,0 %), образующим легкоплавкие эвтектики и способствующим более раннему расплавлению образца.

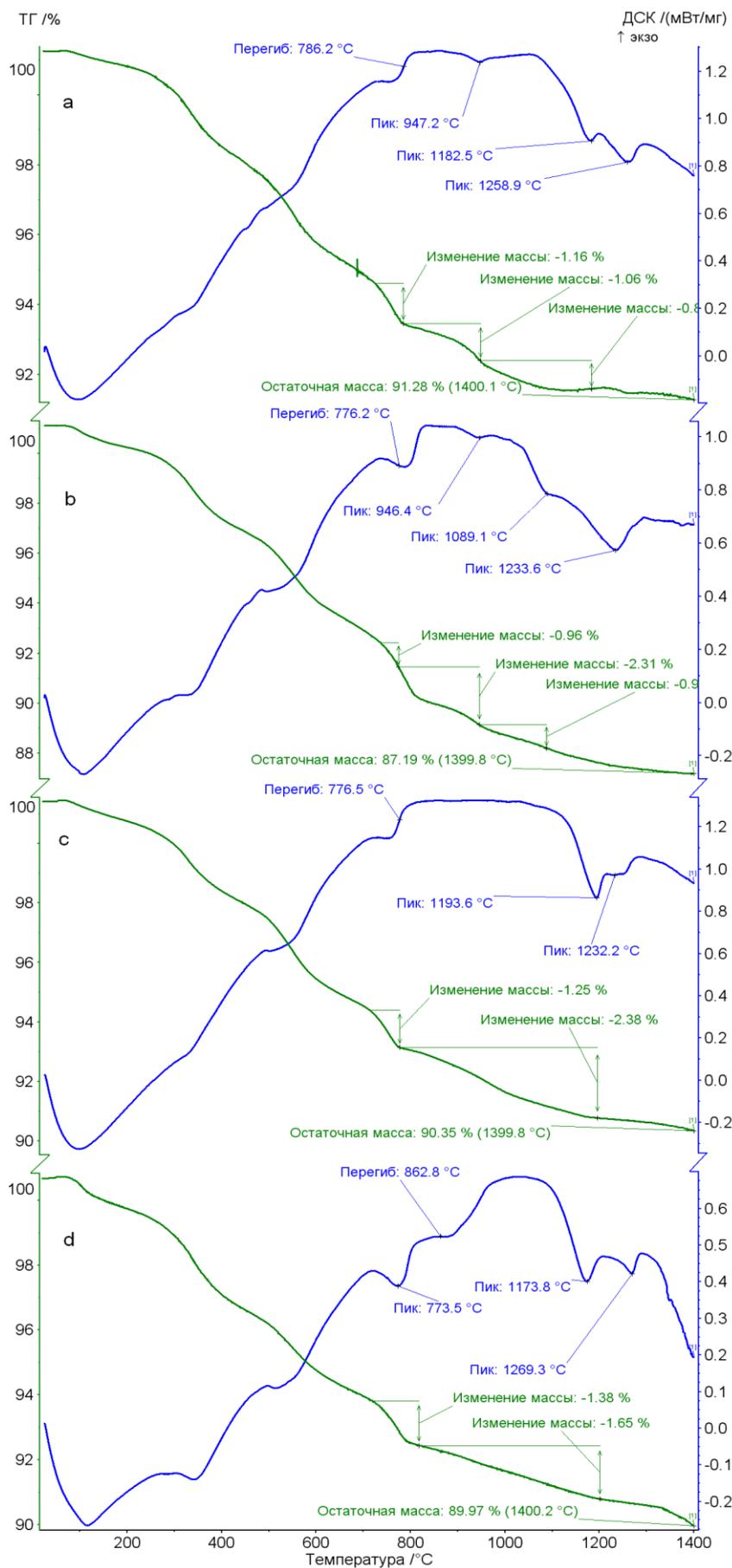


Рисунок 2.6 – Кривые ДСК и ТГ образцов красных шламов: а - № 1; б - № 2; с - № 3; д - № 4

## 2.2.3. Metallurgical properties of red slag

### 2.2.3.1. Magnetic separation of red slag

Для проведения магнитной сепарации и определения зависимости выхода магнитной фракции от напряженности магнитного поля, были взяты 2 пробы красного шлама. Пробы были предварительно высушены и взвешены. Сепарацию проводили на установке ЭВС – 10/5 (УралМеханообр) в сильном и слабом магнитном поле при токе электромагнита 15 А и 3 А. Критерием изменения напряженности магнитного поля сепаратора являлась величина тока электромагнита (А). Полученные результаты представлены в таблице 2.7.

Таблица 2.7 – Результаты магнитной сепарации

Масса исходной пробы, г	Ток электромагнита сепаратора, А	Масса магнитной фракции, г	Масса немагнитной фракции, г	Выход магнитной фракции, %
140,806	15	135,369	5,437	96,14
134,843	3	128,470	6,373	95,27

Почти равные величины выхода магнитной фракции при токе 15 и 3 А указывают на то, что, во первых, в тонкодисперсной массе красных шламов небольшая примесь магнетита и маггемита находится в тесном проращении с гематитом, который выделяется в магнитную фракцию вместе с магнетитом. Во-вторых, вхождение алюминия изоморфно в решетку гематита может приводить к раскомпенсации магнитных моментов его подрешеток, если алюминий распределен в структуре гематита не статистически, а преимущественно локализуется в одной из подрешеток, превращая антиферромагнитный гематит в слабый ферромагнетик, что позволяет ему выделяться в магнитную фракцию. Эти факторы могут и совместно влиять на результаты магнитной сепарации. Согласно результатам эмиссионного спектрального анализа содержание железа в красном шламе составляет 31,3 %, в пересчете на  $Fe_2O_3$  – 44,8 %. В случае полного извлечения железосодержащей фракции, в немагнитной фракции должно быть 55,2 %, а мы имеем около 5%. Это без учета, что часть двухвалентного железа содержится в парамагнитном хлорите, который должен пойти в немагнитную фракцию. Полученные результаты магнитной сепарации показывают, что ввиду тесного проращения магнитных и немагнитных минералов и их совместное извлечение в магнитную фракцию сухая магнитная сепарация не может быть использована без дополнительной дезинтеграции исходных шламов.

## 2.2.3.2. Магнетизирующий обжиг красных шламов

Для изучения возможности восстановления гематита исходного шлама до магнетита в низковосстановительной газовой атмосфере были проведены эксперименты по магнетизирующему обжигу в атмосфере  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  в соотношении 95 : 5 %. Повышение магнитных свойств красных шламов за счет перевода гематита в магнетит может обеспечить проведение эффективной магнитной сепарации при низкой напряженности магнитных полей. Образцы для эксперимента подвергались брикетированию ручным прессом с усилием 150 кПа. Полученные брикеты имели диаметр 15 мм и толщину 7 мм.

Изготовленные брикеты массой  $\approx 17$  г., помещались в корзиночку из нихромовой проволоки и опускались в печь разогретую до 900 °С. Эксперимент проводился с непрерывным взвешиванием. Образец выдерживался в печи при заданной температуре до стабилизации веса. Кривая потери массы образца красного шлама представлена на рисунке 2.7.

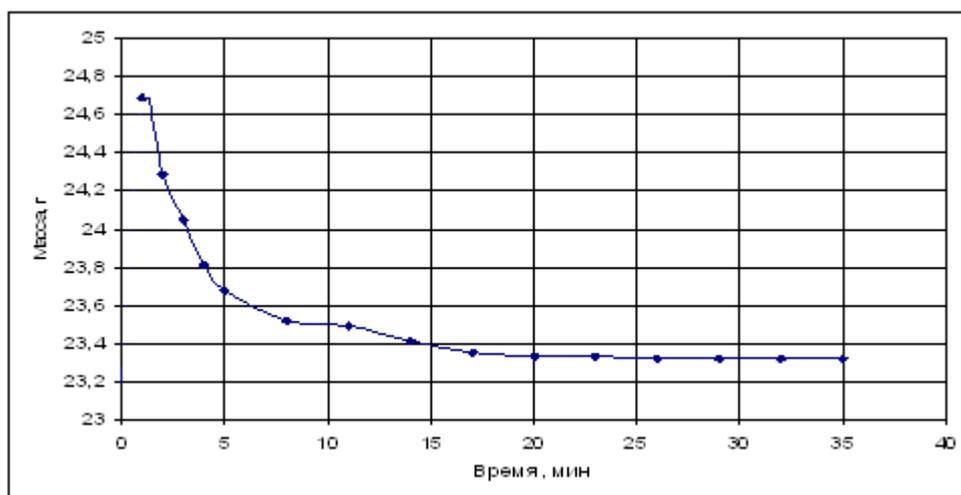


Рисунок 2.7 – Зависимость потери массы брикета красного шлама при 900 °С от времени

Для сравнения влияния тары на результаты магнетизирующего обжига, он проводился в тигле и корзинке, после чего образцы исследовались с помощью мессбауэровской спектроскопии. На рисунке 2.8 приведены мессбауэровские спектры двух образцов подвергнутые магнетизирующему обжигу в различных условиях размещения, а таблице 2.8 их параметры и интерпретация.

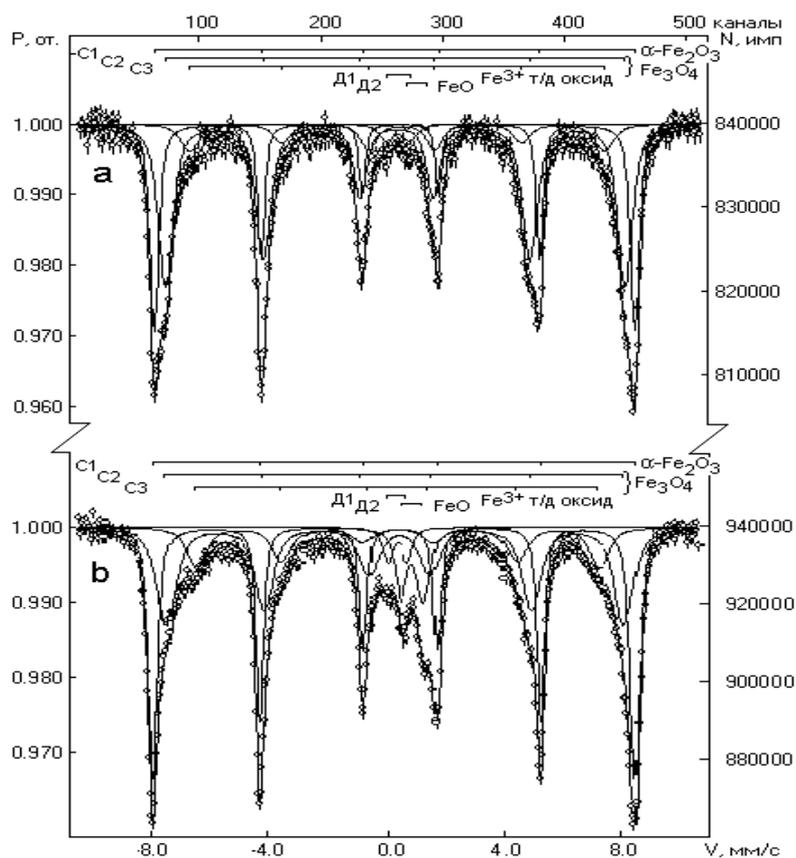


Рисунок 2.8 – Мессбауэровские спектры красного шлама после его магнетизирующего обжига в тигле (а) и корзинке (б)

Таблица 2.8 – Результаты магнетизирующего обжига образцов красных шламов в тигле и корзинке

Образец, температура °С, условия воздействия	Компонента спектра	Изомерный сдвиг $\delta$ , мм/с	Квадрупольное расщепление $\Delta$ , мм/с	Магнитные поля на ядрах $Fe^{57}$ Н, кЭ	Площади компонент S, %.	Интерпретация
КШ, 900 С, тигель $Al_2O_3$ , магнетизир. обжиг	C1( $Fe^{3+}$ )	0,38	-0,20	510	32,5	Гематит
	C2( $Fe^{3+}$ )	0,32	-0,05	487	53	Маггемит-магнетит
	C3( $Fe^{3+}$ )	0,44	-0,15	439	12	
	D1( $Fe^{2+}$ )	0,40	0,80		2	Т/д оксид Fe
	D2( $Fe^{3+}$ )	1,02	0,67		0,5	Вюстит
КШ, 900 С, корзинка,	C1( $Fe^{3+}$ )	0,37	-0,21	510	39	Гематит
	C2( $Fe^{3+}$ )	0,35	-0,09	484	31	Маггемит-магнетит
	C3( $Fe^{3+}$ )	0,43	-0,05	426	19	

обжиг	Д1( $\text{Fe}^{2+}$ )	0,37	0,76		3	Т/д оксид Fe
	Д2( $\text{Fe}^{3+}$ )	0,91	0,82		8	Вюстит

Результаты рентгеноспектрального микрозондирования красного шлама после магнетизирующего обжига в корзинке приведены на рисунке 2.9, а содержания элементов в точках замера в таблице 2.9.

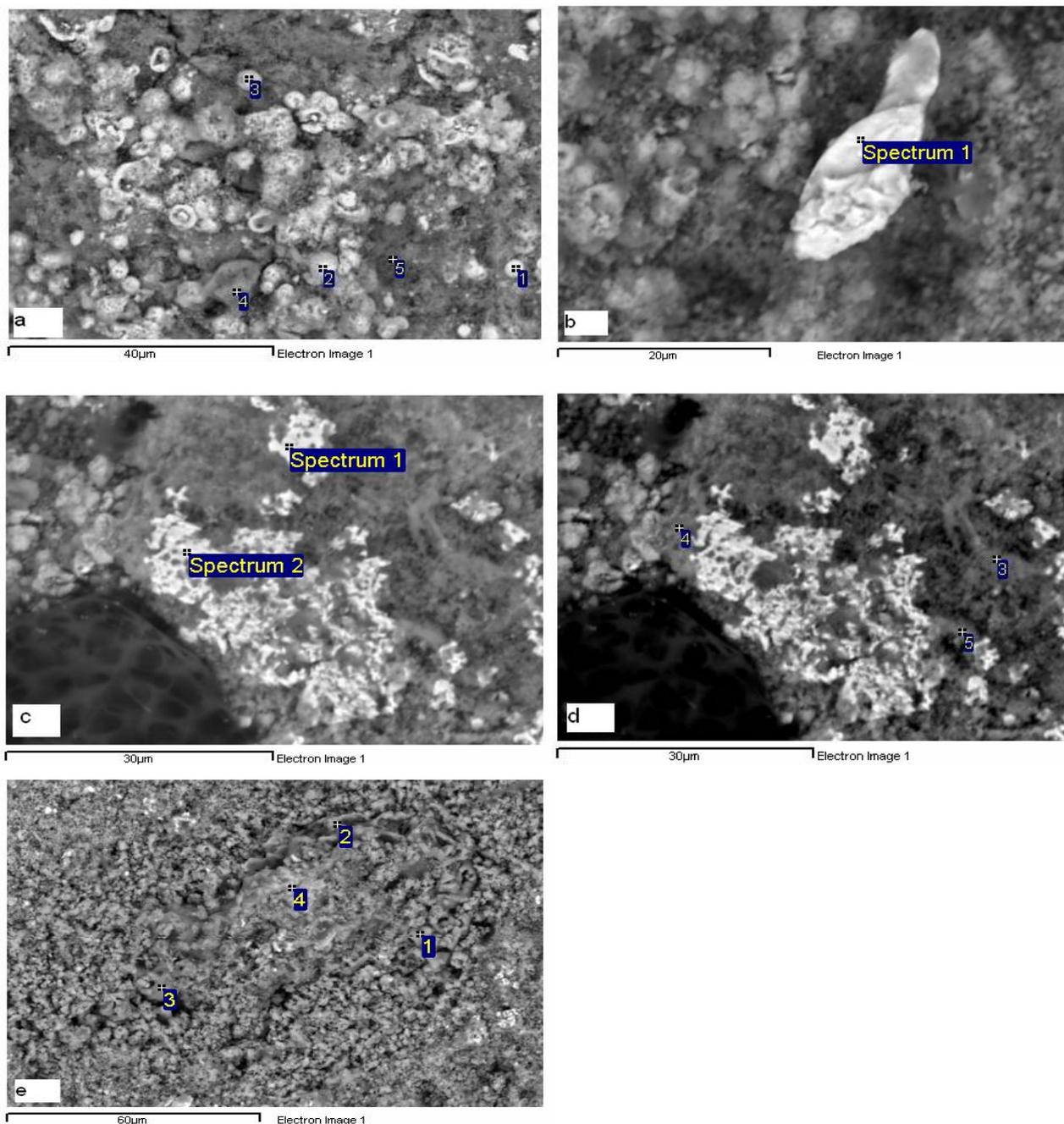


Рисунок 2.9 – Изображение в обратных электронах участков (а, b, с, d, е) образца красного шлама после магнетизирующего обжига с точками замера состава

Растровое изображение участка брикета после магнетизирующего обжига в рентгеновском характеристическом излучении приведено на рисунке 2.10.

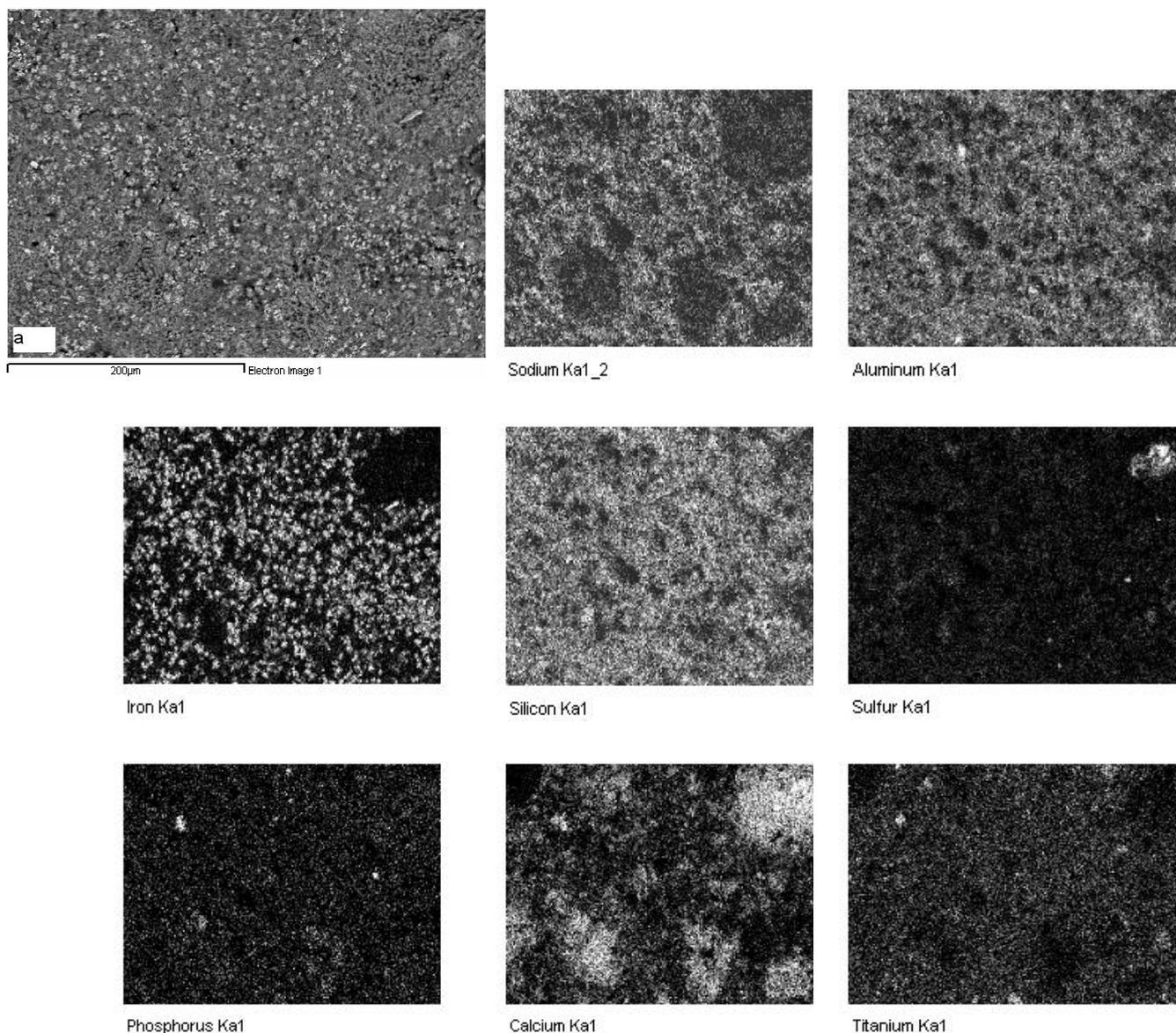


Рисунок 2.10 – Растровое изображение зерен участка брикета красного шлама после магнетизирующего обжига: а – в обратных электронах; остальные в рентгеновском характеристическом излучении элементов соответственно названиям

Анализируя состав красного шлама после магнетизирующего обжига, согласно данным таблицы 6 можно выделить фазы: гематита (рисунок 2.9а, сп.1); магнетита (рисунок 2.9а, сп. 2); металлического железа (рисунок 2.9с, сп. 1 и 2); интерметаллического сплава титано-ниобиевого состава (рисунок 2.9б, сп.1); пироксена (рисунок 2.9а, сп. 5; рисунок 2.9d, сп. 1 - 3); сульфида кальция (рисунок 2.9е, сп.4).

Растровое изображение участка в рентгеновском характеристическом излучении (рисунок 2.10) показывает, что большинство элементов в красном шламе рассеяны, так же как и в исходном образце, а полученный продукт обладает высокой дисперсностью.

Таблица 2.9 – Результаты микрорентгеноспектрального анализа образца красного шлама после магнетизирующего обжига

№№ рис., спектров	Элементный состав в точках замера (масс. %)																		
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Nb	Ni	Cu	O	Σ
Рис.2.9 а, сп.1	5,72	1,00	3,22	1,76		0,32			0,61	0,66	0,03		0,18	58,80		0,21		34,07	106,57
Рис.2.9а, сп.2	4,34	0,35	1,36	0,63		0,30			2,20	2,09	0,03		0,17	63,71		0,14		33,87	109,20
Рис.2.9а, сп.3	9,05	1,34	6,77	4,61		0,56			1,36	0,98	0,13		0,38	45,90		0,69		37,42	109,19
Рис.2.9а, сп.5	10,58	5,24	16,79	10,94		0,91			0,54	0,86	0,00		1,16	6,21		0,00		39,69	92,91
Рис.2.9б, сп.1				0,72					0,38	44,75	0,27		0,09	1,79	34,89		0,56		83,45
Рис.2.9с, сп.1				0,40					0,36	0,22	0,05		0,00	99,09			0,05		100,23
Рис.2.9с, сп.2				1,34					1,93	0,61	0,00		0,09	91,91			0,00		95,88
Рис.2.9d, сп.1	18,47	1,96	19,60	14,60	0,02	0,85	0,01	0,17	0,44	0,30	0,02	0,00	0,32	7,20	0,00	0,08		46,71	110,75
Рис.2.9d, сп.2	6,89	0,51	9,53	6,79	0,00	3,23	0,17	0,08	14,26	1,20	0,00	0,03	0,20	17,90	0,00	0,12		38,10	99,03
Рис.2.9d, сп.3	15,07	1,41	16,74	20,08	0,09	0,46	0,00	1,16	3,91	0,22	0,05	0,07	0,34	4,20	0,20	0,00		48,73	112,72
Рис.2.9е, сп.1	0,65	0,40	1,35	0,24		2,30			47,15	0,09			0,00	0,93				36,11	89,22
Рис.2.9е, сп.2	1,16	0,61	3,87	0,51		3,51			26,75	0,28			0,49	1,58				35,51	74,27
Рис.2.9е, сп.4	0,45	0,43	0,19	0,11		41,46			53,60	0,11			0,85	1,23				2,20	100,62

## 2.2.3.3. Определение восстановимости красных шламов

Эксперимент по определению восстановимости красных шламов проводился на лабораторной установке в атмосфере водорода. Брикет, полученные по технологии, описанной выше, помещались в корзиночку из нихромовой проволоки и опускались в печь при температуре 810 °С при непрерывным взвешивании. Нейтральная атмосфера первые 10 мин в печи поддерживалась за счет продувки аргоном, а затем включалась подача водорода с расходом 1.5 л/мин. Образец выдерживался в печи при заданной температуре до стабилизации веса. Кривая потери массы образца красного шлама представлена на рисунке 2.11.

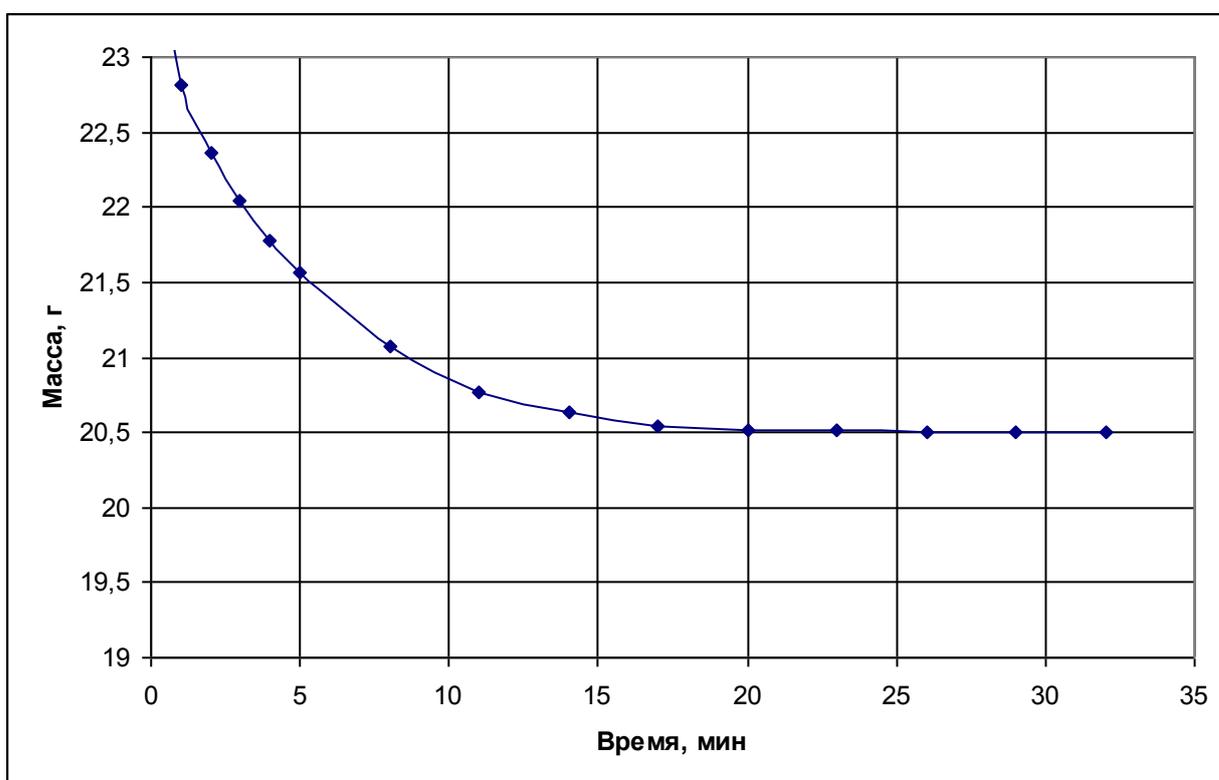


Рисунок 2.11 – Зависимость потери массы от времени при восстановлении красного шлама в атмосфере  $H_2$

Согласно ГОСТ 28658-90, степень восстановления рассчитывается по данным потери массы, однако при этом потеря массы включает как летучие, так и кислород других оксидов. Поэтому для корректировки восстановимости красного шлама были использованы данные мессбауэровской спектроскопии по определению соотношения двух- и трехвалентного железа. Рассчитанная относительная степень восстановления красного шлама по потере кислорода составила 83 %, если считать, что гематит в восстановленном образце образовался вследствие окисления железа при охлаждении образца.

Для сопоставления влияния тары на восстановимость красных шламов брикет размещался как в тигле, так и в корзинке. На рисунке 2.12 приведены мессбауэровские спектры образцов после экспериментов по восстановлению с различной тарой, а в таблице 2.10 полученные результаты.

Приведенные в таблице 2.10 данные по образованию металлического железа показывают, что восстановление в тигле неприменимо, поскольку неэффективно. Степень металлизации красного шлама при использовании тигля составляет лишь 3 %, в то время как при использовании корзинки 56 %.

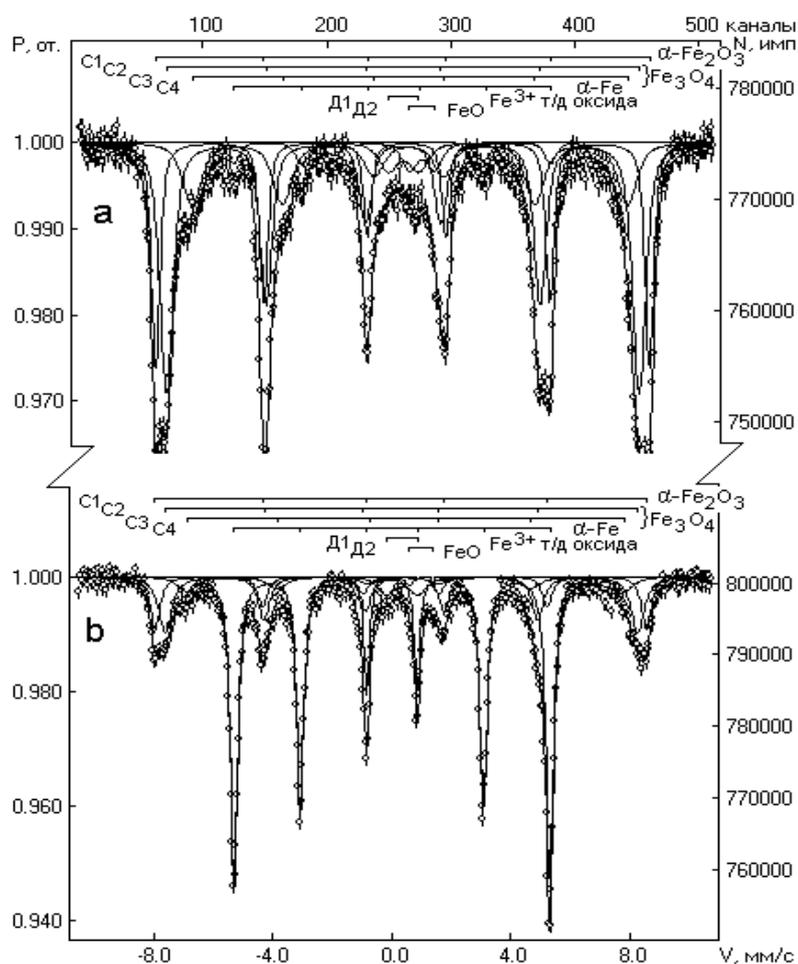


Рисунок 2.12 – Мессбауэровские спектры образцов красных шламов после восстановления водородом в тигле (а) и корзинке (б)

Таблица 2.10 – Результаты фазового состава восстановленных красных шламов в тигле и корзинке

Образец, температура <sup>°C</sup> , условия воздействия	Компонента спектра	Изомерный сдвиг $\delta$ , мм/с	Квадрупольное расщепление $\Delta$ , мм/с	Магнитные поля на ядрах $Fe^{57}$ Н, кЭ	Площади компонент S, %.	Интерпретация
КШ, 810 С, тигель $Al_2O_3$ , восстановление	C1( $Fe^{3+}$ )	0,37	-0,15	515	28	Гематит
	C2( $Fe^{3+}$ )	0,31	-0,01	492	42	Магнетит
	C3( $Fe^{3+}+Fe^{2+}$ )	0,53	0,04	453	20	
	C4(Fe)	-0,02	-0,06	330	3	$\alpha$ -Fe
	Д1( $Fe^{3+}$ )	0,34	1,01		4	Т/д оксид Fe
	Д2( $Fe^{2+}$ )	0,95	0,84		3	Вюстит
КШ, 810 С, корзинка, восстановление	C1( $Fe^{3+}$ )	0,37	-0,15	512	14	Гематит
	C2( $Fe^{3+}$ )	0,31	-0,01	492	17	Магнетит
	C3( $Fe^{3+}+Fe^{2+}$ )	0,43	0,04	455	8	
	C4(Fe)	0,00	-0,06	329	56	$\alpha$ -Fe
	Д1( $Fe^{3+}$ )	0,34	1,03		4	Т/д оксид Fe
	Д2( $Fe^{2+}$ )	0,97	0,80		1	Вюстит

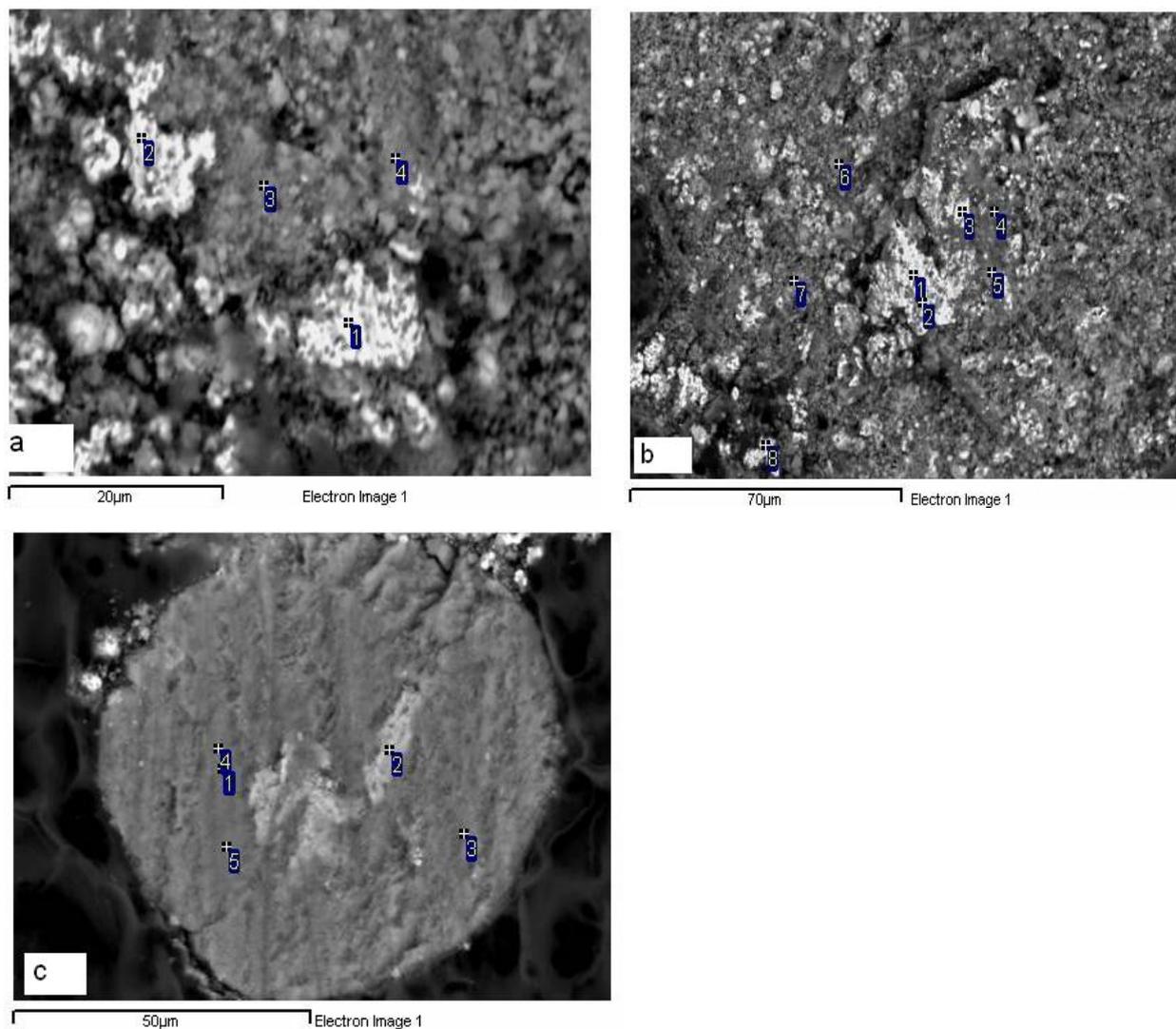


Рис. 2.13. Изображение в обратных электронах участков (а, b, с) образца красного шлама после восстановления при 810 °С

Результаты микрорентгеноспектрального микроанализа красного шлама в корзинке после восстановления приведены на рисунке 2.13, а элементный состав в точках замера в таблице 2.11. Растровое изображение выбранного участка брикета в рентгеновском характеристическом излучении приведено на рисунке 2.14.

Анализируя состав красного шлама после восстановления в водороде, согласно данным таблицы 2.11 можно выделить фазы:  $\alpha$ -Fe (рис. 2.13а, сп.1 и 2; рис. 2.13b, сп. 1-3, 8); корунда (рис. 2.13с, сп. 1, 3-5); кальциевого силикоферрита (рис. 2.13а, сп. 3 и 4); натриевого алюмосиликата (рис.2.13b, сп.4 и 5); жадеита (рис.2.13b, сп.6); алюмосиликата (рис. 2.13с, сп. 2).

Растровое изображение участка брикета в рентгеновском характеристическом излучении (рисунок 2.14) показывает, что большинство элементов в красном шламе, образуют зерна, соответствующие вновь образованным фазам.

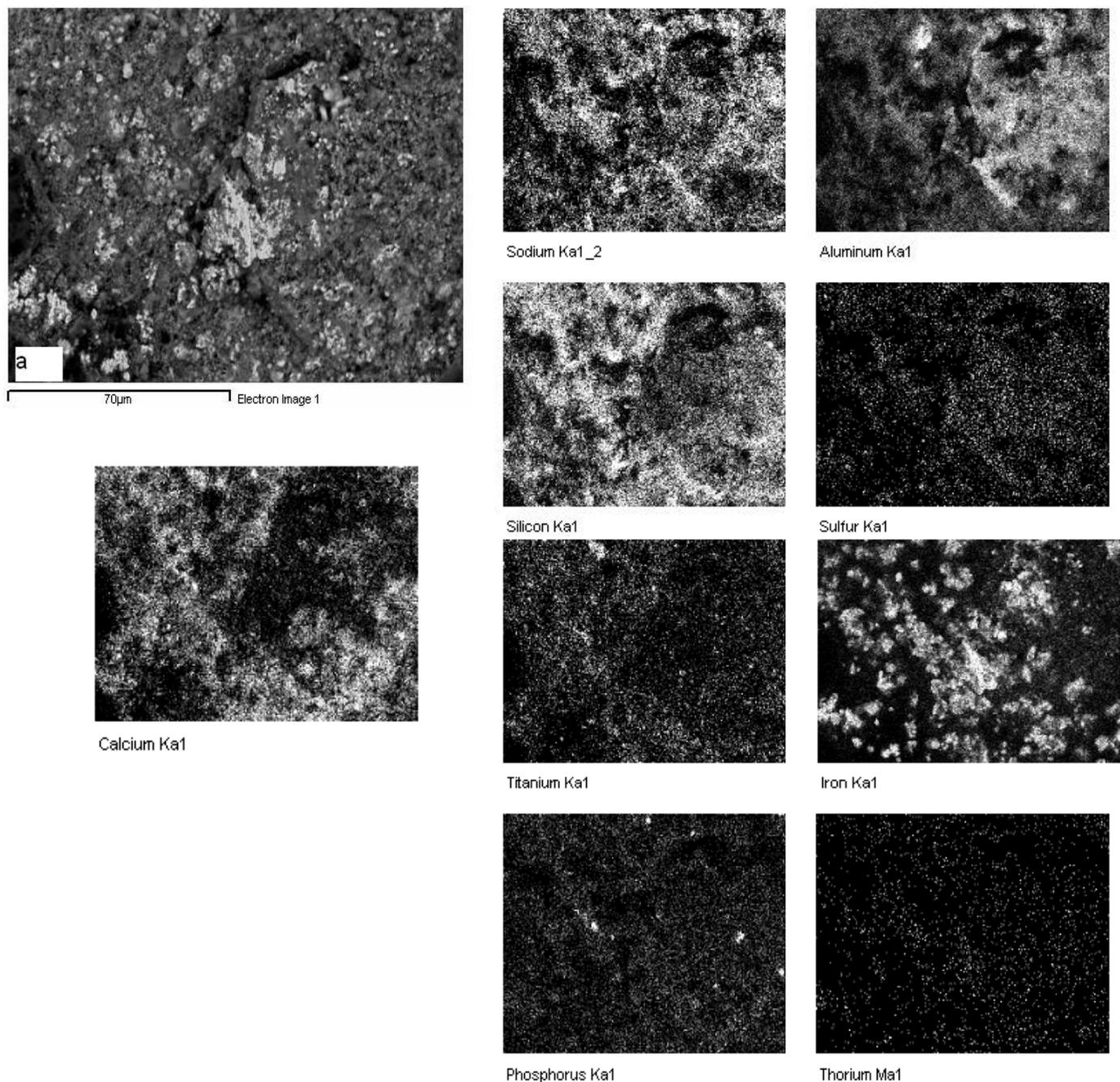


Рисунок 2.14 – Растровое изображение зерен участка брикета красного шлама после восстановления: а – в обратных электронах; остальные в рентгеновском характеристическом излучении элементов в соответствии с их названиями

Таблица 2.11 – Результаты микрорентгеноспектрального анализа образца красного шлама после восстановления

№№ рис., спектров	Элементный состав в точках замера (масс. %)																		
	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Nb	Ni	Th	U	O	Σ
Рис.2.13, сп.1	0,28	0,03	0,75	0,58	0,00	0,14	0,04	3,32	1,00			0,09	87,02	0,00	0,13	0,11		0,55	94,05
Рис.2.13а, сп.2	1,06	0,08	0,90	0,71	0,07	0,20	0,08	1,04	0,80			0,11	89,68	0,08	0,10	0,11		2,14	97,18
Рис.2.13а, сп.3	2,31	0,58	8,23	5,70	0,04	1,48	0,07	14,16	5,50			0,60	19,12	0,00	0,00	0,27		29,45	87,51
Рис.2.13а, сп.4	1,61	0,21	8,10	4,12	1,75	1,88	0,00	17,51	1,93			0,52	24,56	0,0	0,10	0,00		30,65	92,94
Рис.2.13б, сп.1	0,86	0,10	1,64	0,35	0,00	0,17	0,06	0,24	0,30	0,03	0,11	0,24	96,01			0,11	0,00	0,00	100,28
Рис.2.13б, сп.2	1,92	0,15	3,12	0,44	0,00	0,33	0,07	0,46	0,30	0,01	0,01	0,19	93,65			0,00	0,00	0,52	101,27
Рис.2.13б, сп.3	0,93	0,18	2,94	0,39	0,00	0,15	0,05	0,61	0,26	0,05	0,00	0,28	96,30			0,00	0,00	1,79	103,93
Рис.2.13б, сп.4	5,01	0,53	26,57	2,32	0,16	1,56	0,07	1,80	1,25	0,09	0,00	3,26	15,30			0,00	0,00	24,86	82,86
Рис.2.13б, сп.5	3,00	0,44	23,85	2,37	0,08	1,99	0,02	6,75	1,10	0,00	0,04	2,26	16,22			0,00	0,00	27,04	85,58
Рис.2.13б, сп.6	11,98	0,46	15,66	16,44	0,13	0,39	1,14	2,76	1,02	0,08	0,00	0,42	3,86			0,28	0,35	32,23	87,21
Рис.2.13б, сп.7	3,47	0,62	7,15	5,30	0,25	0,37	0,34	12,54	9,15	0,16	0,00	0,94	5,07			0,00	0,00	18,27	63,67
Рис.2.13б, сп.8	3,17	0,11	2,25	1,55	0,00	0,50	0,08	1,46	0,73	0,05	0,00	0,32	81,78			0,00	0,26	0,00	92,33
Рис.2.13с, сп.1	2,28	0,27	43,09	0,00	0,14	0,95	0,19	1,11	0,02	0,02		0,38	5,05			0,33		43,73	97,54
Рис.2.13с, сп.3	2,28	0,27	43,96	0,08	0,19	0,60	0,30	1,10	0,02	0,05		0,83	5,26			0,14		44,36	99,43
Рис.2.13с, сп.4	2,20	0,25	42,55	0,10	0,08	0,89	0,22	1,01	0,04	0,00		0,36	5,17			0,27		43,16	96,30
Рис.2.13с, сп.5	1,91	0,25	42,74	0,00	0,16	0,94	0,17	1,17	0,05	0,00		0,45	4,35			0,19		43,02	95,41

### 2.3 Выводы по главе

1. Определена радиоактивность отобранных проб красного шлама УАЗа. Показано, что, несмотря на присутствие в образцах U и Th, шламы относятся к 1 группе материалов и могут использоваться без ограничения.

2. Проведен сравнительный химический анализ красного шлама текущего производства УАЗа. Суммарное содержание щелочных оксидов в шламе достигает 5,5%. Высокое содержание этих оксидов существенно ограничивает области утилизации красного шлама в металлургических процессах. Для использования этого материала необходимо разработать комплекс мероприятий по предварительные обработки КШ с целью снижения содержания нежелательных компонентов.

3. Методами рентгенофазового анализа и Мессбауэровской спектроскопии определен полный фазовый состав шламов. Показано, что железо присутствует в виде нескольких минералов, что препятствует его селективному выделению в отдельную фазу в процессах обогащения шлама.

4. Термогравиметрическими методами определены температуры удаления гидратной влаги и точки плавления шламов. Остаточное содержание влаги при сушке при температуре 105 °С составляет 8 – 10%.

### 3. Проведение лабораторных спеканий с добавками низкощелочного красного шлама на ОАО «Уральская сталь»

#### 3.1 Предпосылки исследований

Ярким примером работы аглоцехов на тугоплавких рудах железистых кварцитов является предприятие ОАО «Уральская сталь». Шихта для производства агломерата данного завода практически полностью (за исключением добавок) состоит из руд и концентратов Михайловского ГОКа. Качество и прочностные показатели получаемого агломерата находится на низком уровне. Для решения этой проблемы была предпринята попытка использования в шихте агломерации нового компонента, так называемого низкощелочного красного шлама (НКШ), особенностью которого является высокая дисперсность; высокая основность до 2,5; в его составе содержалось до 10,8% оксида алюминия, и определенное количество трехвалентного железа. Сочетание силикатных и рудных составляющих НКШ и его микроструктурные особенности позволяют рассматривать его как расплавообразующий компонент в процессах агломерации тугоплавких железных руд.

Применяемая добавка была получена путем обработки рядового красного шлама Уральского алюминиевого завода известковым молоком в реакторе проточного типа при температуре 80-90 °С. Продолжительность обработки составляла до 3 ч. Химический состав низкощелочного красного шлама приведен в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Химический состав низкощелочного красного шлама, % (масс.)

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ППШ
36,8	7,9	21,9	10,8	0,8	0,15	0,85	3,8	0,75	2,8

#### 3.2 Планирование эксперимента

Спекания проводились на лабораторной аглочаше, установленной в агло-доменной лаборатории ОАО «Уральская сталь». Общее количество опытов - 12, основные показатели процесса спекания соответствовали работе агломашин в конкретный период времени.

В опытных спеканиях основность шихты (CaO/SiO<sub>2</sub>) поддерживалась равной – 1,65, что соответствовало текущей основности промышленного агломерата. Добавка в аглошихту низкощелочного красного шлама в опытах менялась от 1 до 7 % с шагом 2 %. Спекания выполнены при постоянном составе рудной части шихты: 57 % Михайловского концентрата; 29 % Бакальской аглоруды; 2,3 % окалины; 3,3 % мелочи брикетов; 1,3 % колошниковой

пыли; 5 % отсева агломерата; 2,1 % собственного шлама КОШ; содержание возврата во всех экспериментах составляло 28 %. Химический состав компонентов шихты приведен в таблице 2.2. Состав шихты в опытах приведен в таблице 2.3. В опытах с добавкой красного шлама его навеска проводилась сверх рассчитанной железорудной части шихты.

В связи с неудовлетворительным качеством коксовой мелочи, а именно наличием большого количества фракции  $<0,15$  мм (которая, как известно, не способна создавать вокруг себя блоки, что негативно сказывается на прочностных характеристиках готового агломерата) коксовая мелочь подвергалась предварительному рассеву, мелкая фракция  $-0,15$  мм использовалась в дальнейшем для разжигательной смеси, фракция  $+3$  мм не использовалась.

Таблица 3.2 – Химический состав компонентов шихты

Наименование вида сырья	W, %	Химический состав сухих материалов													
		Fe	FeO	Fe2O3	SiO2	CaO	Al2O3	MgO	MnO	S	P2O5	TiO2	Na2O	K2O	ппп
Аглоруда Бакальская	1,71	30,2	35,61	3,58	6,58	4,22	1,9	11,40	0,93	0,17	0,057	0,12	0,12	0,42	34,53
Аглоруда Михайловская	5,06	53,2	8,46	66,6	14,8	1,73	1,27	0,54	0,056	0,42	0,039	0,073	0,11	0,02	4,79
Шлам КОШ	5,72	59,2	22,47	59,6	6	4,9	0,44	0,93	0,23	0,18	0,045	0,026	0,15	0,1	5,22
Концентрат Михайловский	8,13	67,9	28,44	65,4	4,2	0,45	0,3	0,58	0,038	0,063	0,028	0,032	0,12	0,04	0,00
отсев окатышей Мих.	2	63,0	1,21	88,7	9,1	0,69	0,17	0,48	0,02	0,007	0,046	0,02			
отсев агломерата (возврат)		52,4	10,7	62,97	8,3	13,7	0,83	1,95	0,21	0,045	0,045	0,041	0,12	0,11	
Мелочь брикетов (ГБЖ)	8,13	83	21,34	0	5,6	1,5	1	0,77	0,05	0,02	0,04	0,14	0,16	0,05	1,2
Колошниковая пыль	9,93	35,7	11,97	37,7	8,85	9	1,20	2,1	0,22	0,28	0,051	0,064	0,150	0,520	26,72
Окалина	1,84	60,7	48,43	32,9	2,14	0,72	0,6	0,7	0,8	0,029	0,025	0,044	0,13	0,03	
Красный шлам низкощелочн.	15	25,76	след.	36,8	7,9	21,9	10,8	0,8	0,27	1,12	0,75	3,8	0,85	0,15	13,5
Известняк	0,78	1,3	0,0025	1,84	0,9	53,8	0,19	0,42	0	0,012	0,046		0,1	0,03	42,05
Твердое топливо															
Коксовая мелочь: доменная	12,5	Углерода -		84	%	Зола -	13,0	%	Сера	0,5	%				
Зола коксика		8,51		12,16	46	7,4	15	3,15	0,72	1,36					

Таблица 3.3 – Состав шихты для спеканий агломерата с добавками низкощелочного красного шлама

Наименование сырья	Процентное содержание низкощелочного красного шлама в шихте				
	0%	1%	3%	5%	7%
	С учетом ест. влажности, кг	С учетом ест. влажности, кг	С учетом ест. влажности, кг	С учетом ест. влажности, кг	С учетом ест. влажности, кг
Концентрат Михайловский	18,68	18,68	18,68	18,68	18,68
Аглоруда Бакальская	4,21	4,21	4,21	4,21	4,21
Аглоруда Михайловская	4,74	4,74	4,74	4,74	4,74
Отсев агломерата	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
Мелочь брикетов	1,08	1,08	1,08	1,08	1,08
Окалина	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70
Колошниковая пыль	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43
Известняк	5,09	5,04	4,94	4,84	4,74
Низкощелочной красный шлам	0	0,35	1,06	1,76	2,47
Возврат	8,67	8,73	8,85	8,97	9,08
Коксик	1,46	1,47	1,49	1,51	1,54
Шлам КОШ	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67
Вода на доувлажнение	2,52	2,49	2,43	2,36	2,30

### 3.3 Изучение гранулометрического состава окомкованной шихты

Перед каждым опытом проводилась навеска всех компонентом шихты с учетом их естественной влажности. Для поддержания заданной основности конечного агломерата доля извести в шихте рассчитывалась в зависимости от количества шлама, который имел высокую основность. Низкощелочной красный шлам подготавливался отдельно. На момент приема с завода, осуществляющего его предварительную подготовку шлам представлял собой тестоподобную массу с высоким содержанием влаги. Подача его в таком виде не представлялась возможной, в связи с чем было принято решение о высушивании шлама до нулевой влажности. После 6-ти часового пребывания в сушильном шкафу при температуре 200 °С шлам можно было дозировать, но только отдельными кусками, что было недопустимо, поэтому еще одним шагом по подготовки явилось его измельчение в керамической ступке с помощью пестика. В ходе помола шлама была отмечена его высокая способность к налипанию. После такой подготовки шлам представлял дисперсную легковесную массу, которая легко дозировалась и впоследствии распределялась по всему объему шихты.

После подготовки шихты нужного состава она отправлялась на окомкование. Смешивание и окомкование производилось в барабане-окомкователе с внутренним диаметром 600 мм, и скоростью вращения 6 об/мин. Время предварительного перемешивания шихты составляло 5 минут, затем в течении 10 минут проводили увлажнение шихты. Увлажнение слоя во всех опытах осуществлялось с помощью пульверизатора, заданная влажность шихты в опытах составляла 7,0 – 7,5 %. Итак, общее время окомкования равнялось 15 минутам.

С целью определения гранулометрического состава шихты после окомкования производился отбор проб окомкованной шихты в ведро объемом 10 дм<sup>3</sup>. Отобранная проба рассеивалась на ситах с ячейками 8, 5 и 2,5 мм. Полученный гранулометрический состав шихты после окомкования приведен таблице 3.4.

Также производился отбор пробы для определения влажности. Влажность шихты определялась в соответствие с ГОСТ 12764-73. В дублирующем опыте показатели влажности были несколько выше это объясняется лучшей увлажненностью гарнисажа барабана-окомкователя, который оставался после первого опыта.

Таблица 3.4 – Гранулометрический состав окомкованной шихты, % (по массе)

Фракция, мм	Шихта					
	База	1 % НКШ	3 % НКШ	5 % НКШ	7 % НКШ	15 % НКШ
8–5	38,5	41,3	42,5	49,5	43,7	53,4
2,5–5	30,8	36,6	43,3	39,2	47,7	42,5

-2,5	30,6	22,0	14,1	11,2	8,4	4,1
------	------	------	------	------	-----	-----

В качестве интегрального показателя степени окомкования шихты использован среднегармонический диаметр гранул  $d_3$ , рассчитанный по данным рассева [92]:

$$d_3 = \frac{1}{\sum_i \frac{1}{d_i} \frac{q_i}{\sum q_i}}; \quad (1)$$

$$d_i = \frac{d_- + d_+}{2} \quad (2)$$

где  $q_i$  – содержание частиц  $i$ -ой фракции, доли ед.

$d_i$  – диаметр  $i$ -ой фракции, мм

$d_-; d_+$  – нижний и верхний размер гранул фракции, мм

Результаты расчета эквивалентного диаметра гранул ( $d_3$ ) шихты с различным количеством низкощелочноокрасного шлама свидетельствуют об увеличении степени окомкования исходной шихты с ростом количества добавляемого НКШ (рисунок 3.1).

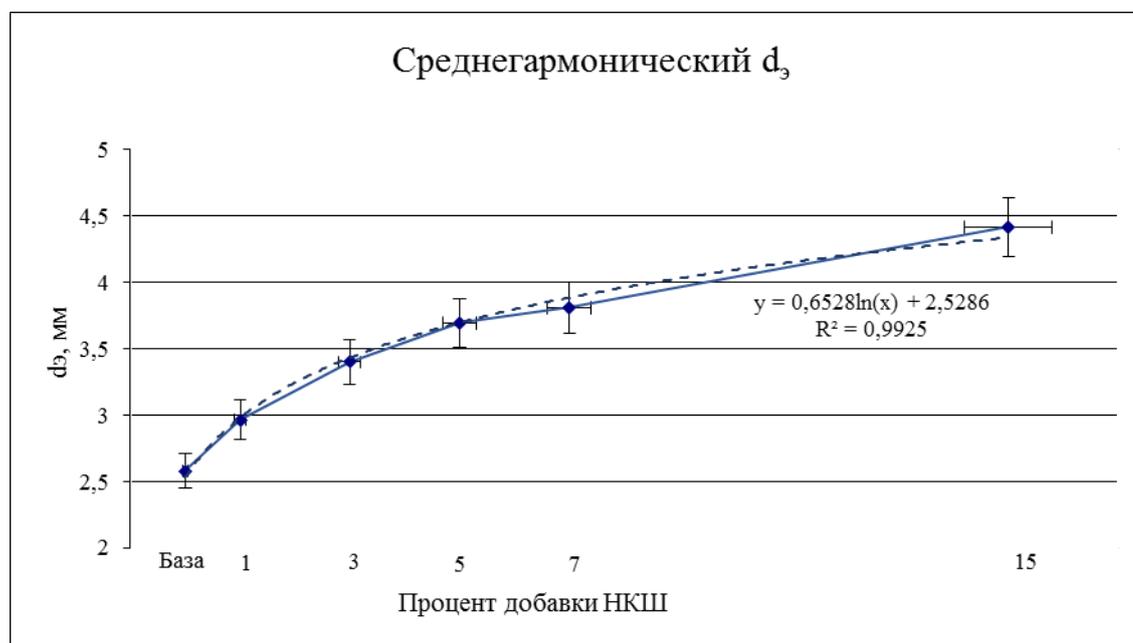


Рисунок 3.1 – Изменение эквивалентного диаметра гранул шихты с увеличением доли НКШ в аглошихте, %

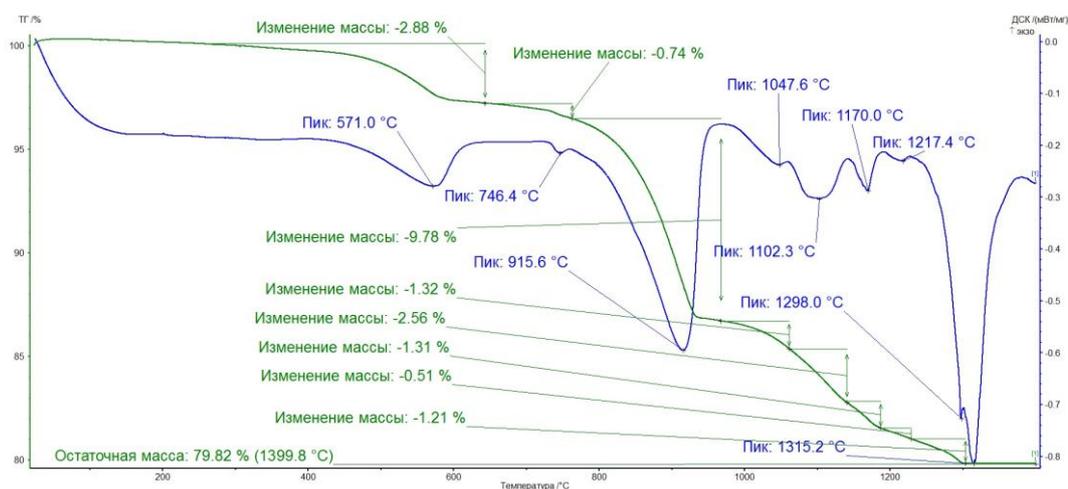
### 3.4 Исследование термических особенностей окомкованной шихты с добавками низкощелочного красного шлама

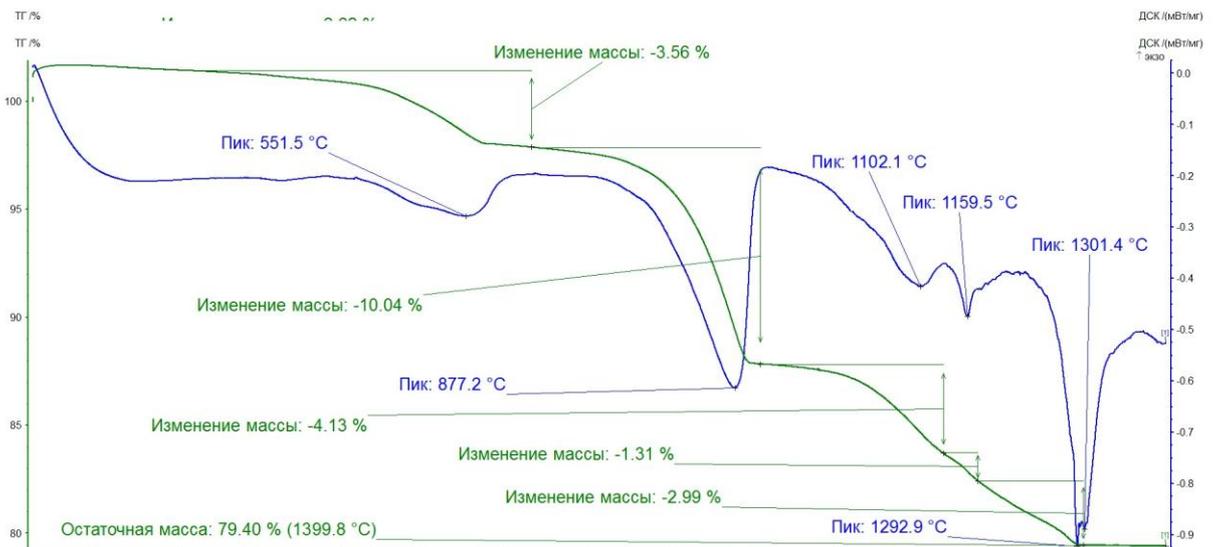
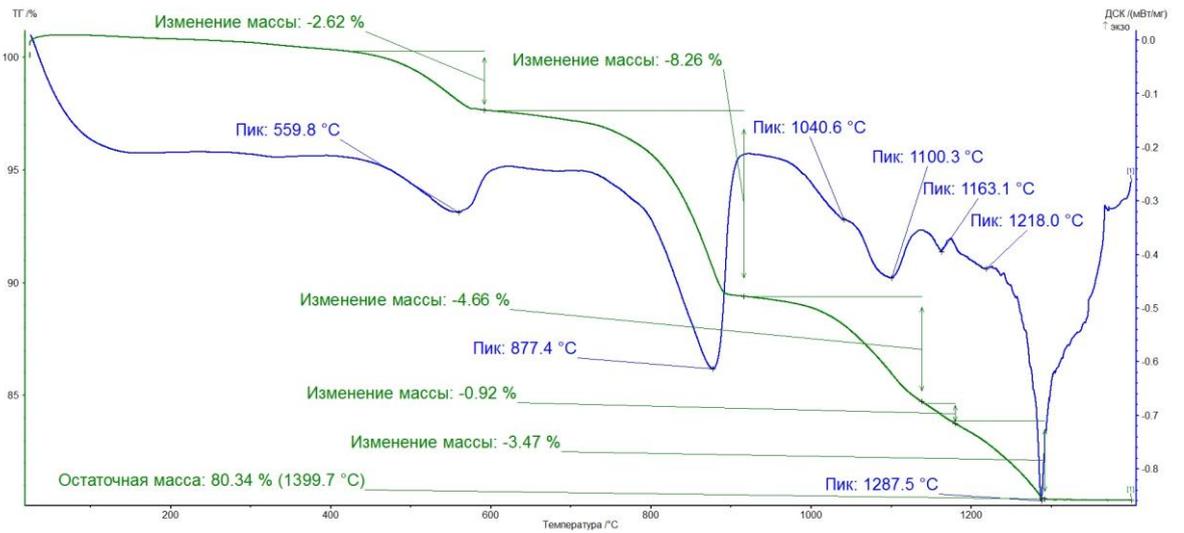
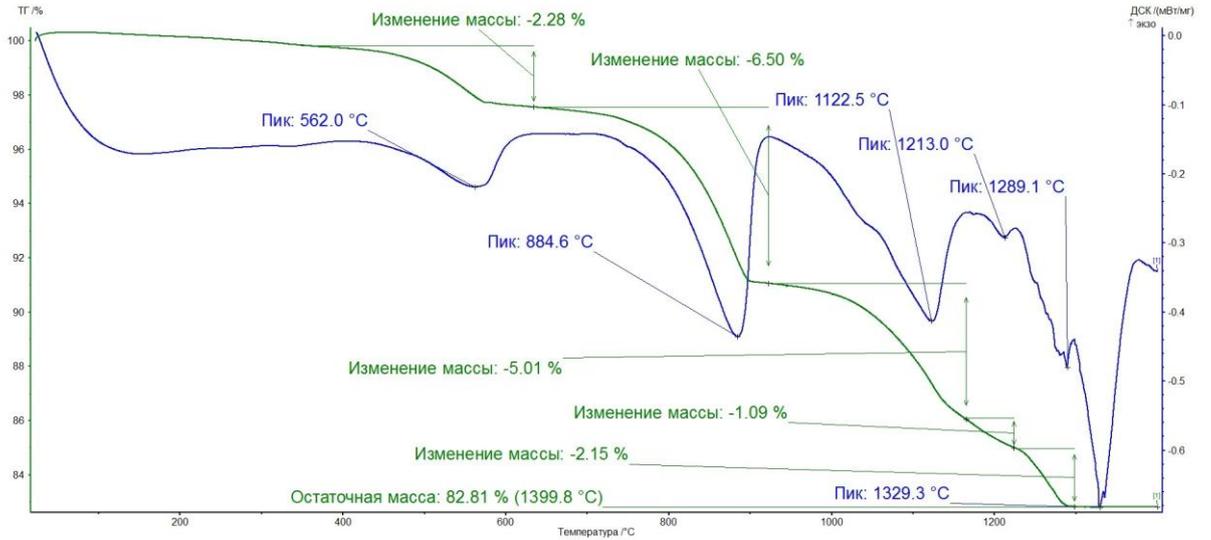
После процесса окомкования проводился отбор проб влажной шихты для исследования ее термических свойств. Термические исследования проводились на установке синхронного термического анализа STA 449 C (Германия) в атмосфере аргона в диапазоне температур 20 – 1400 °С. Использовались пробы массой 50-70 мг.

На рисунке 3.2 приведены кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и потери массы (ТГ) пяти образцов окомкованной агломерационной шихты с различной долей НКШ. В целом кривые ДСК и ТГ конгруэнтны. Различия имеются лишь в интенсивности отдельных термических эффектов, а также уровне температур, при которых зафиксированы максимумы этих эффектов.

Эндотермические эффекты и потеря массы в диапазоне до 300 °С связаны с испарением сорбционной воды. Слабоинтенсивные эндотермические эффекты в диапазоне температур до 500 – 600 °С связаны с разложением гидроксильных групп гидроксидами железа и наложением пика превращения гематита в магнетит. Размытые эндотермические эффекты в диапазоне 770 – 800 °С связаны с удалением пиритной серы в газовую фазу. Интенсивные эндотермические эффекты в диапазоне 850–950 °С связаны с разложением известняка. Множественные эндотермические эффект в диапазоне 1100–1300 °С связаны с диссоциацией гематита, восстановлением железа, плавлением шлаковой составляющей аглошихты.

Обращает на себя внимание тот факт, что при последовательном наложении кривых сигнала ДСК друг на друга по мере возрастания доли НКШ наблюдается тенденция смещения максимумов термических эффектов в сторону более низких температур. Это указывает более раннее расплавообразование в процессе нагрева образцов, что служит подтверждением того, что введение НКШ в аглошихту снижает температуру первичного расплавообразования.





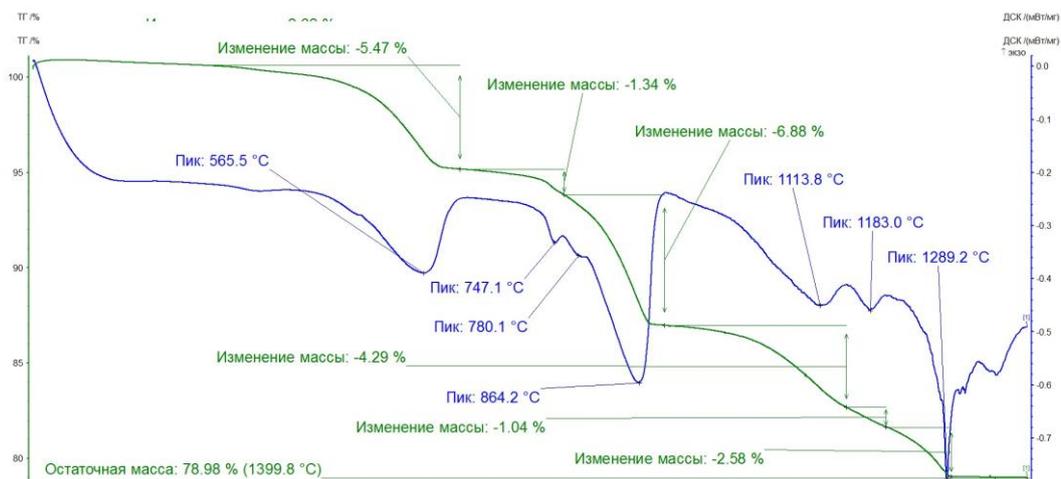


Рисунок 3.2 – Кривые ДСК и ТГ образцов окомкованной аглошихты с добавками НКШ:  
 а – базовая шихта; б – шихта с 1% НКШ; в – шихта с 3% НКШ; г – шихта с 5% НКШ;  
 д – шихта с 7% НКШ

Для подтверждения расплавообразующих свойств НКШ было проведено дополнительное исследование термических свойств чистого низкощелочного красного шлама, извести и смеси из этих компонентов (в соотношении 50:50). Результаты представлены на рисунке 3.3

Анализируя данные рисунка 3.3, можно отметить, что в случае нагрева извести в смеси с НКШ термические пики также, как и при нагреве окомкованной шихты с добавками НКШ смещались в область более низких температур по сравнению с пиками при нагреве образца из чистой извести.

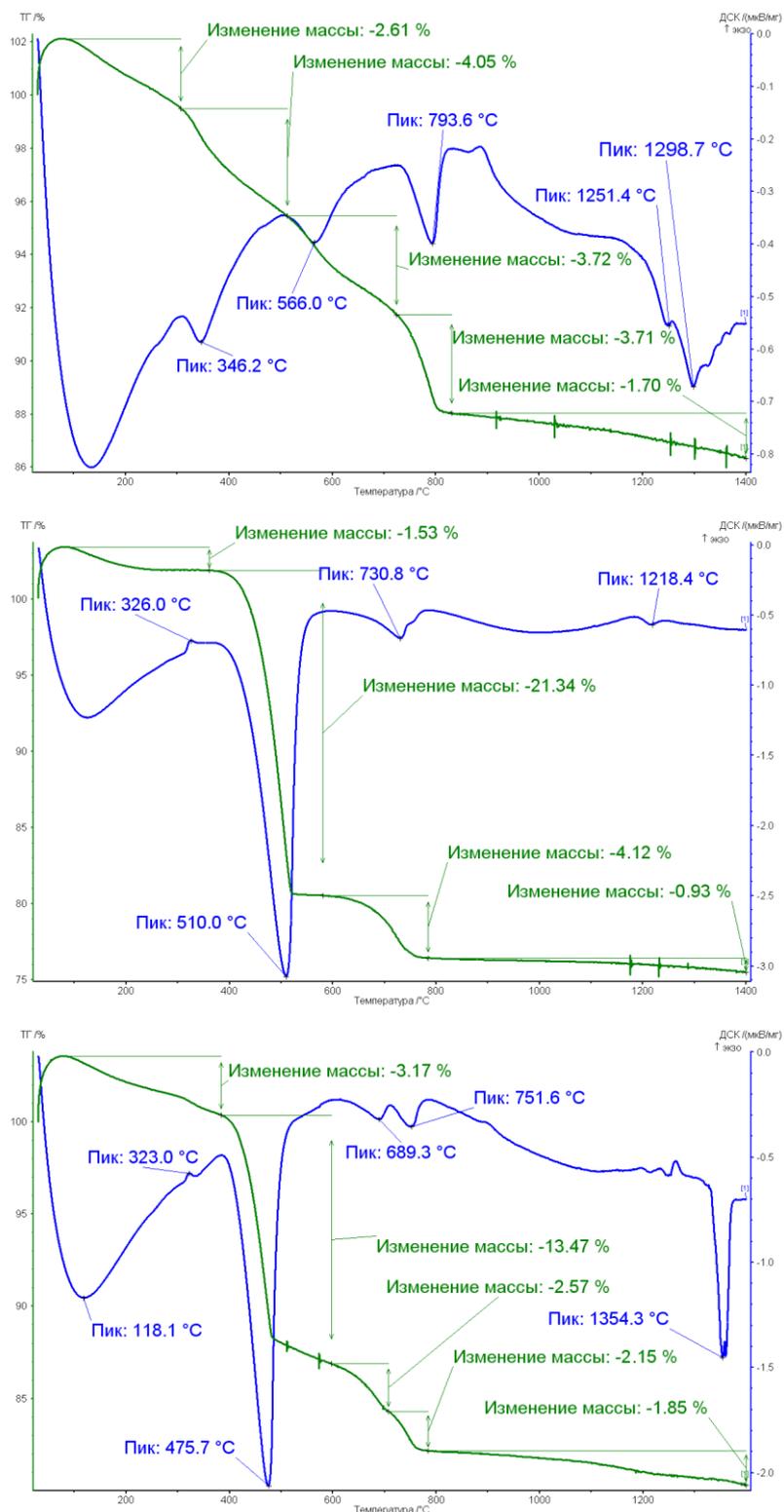


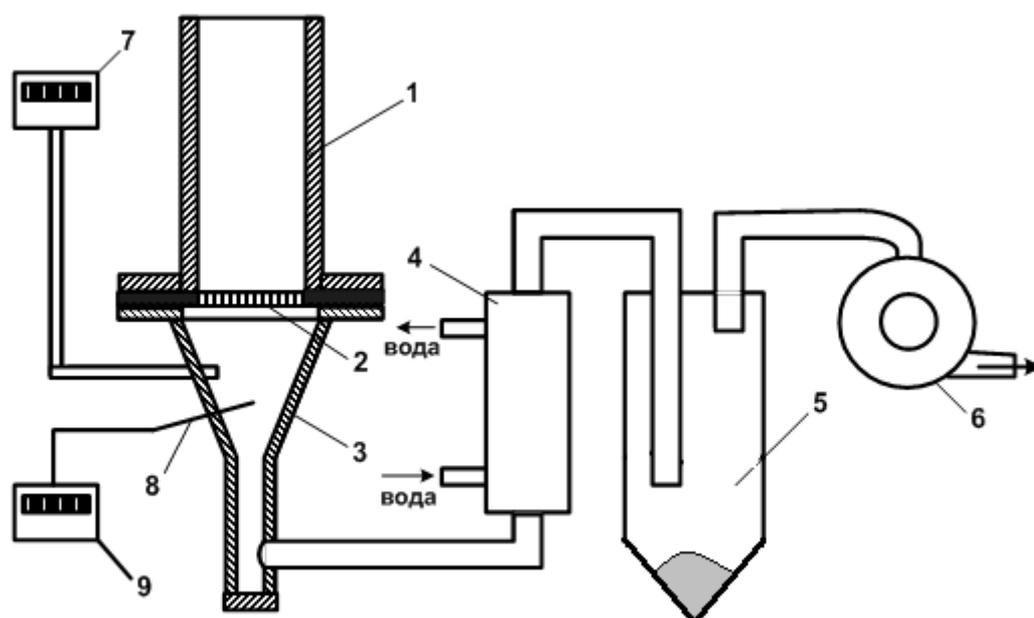
Рисунок 3.3 –Кривые ДСК и ТГ:  
а –НКШ; б–известь, в–смесь НКШ+известь

### 3.5 Спекание агломерационной шихты основностью 1,6

После определения гранулометрического состава всю окомкованную шихты вызружали из барабана-окомкователя и укладывали в агломерационную чашу. Предварительно в нее

закладывали слой постели, предохранявший колосниковую решетку от высоких температур и просыпи шихты в газовые патрубки. Высота спекаемого слоя шихты без учета постели составила 290 мм, что соответствовало работе агломашин в конкретный период времени. Диаметр аглочаши составлял 210 мм, схематичное изображение установки представлено на рисунке 3.4.

На поверхность шихты укладывалась разжигательная смесь слоем в 10 мм, состоящая из отсева коксовой мелочи, опилок и керосина, которые предварительно перемешивались, после чего поджигались с помощью газовой горелки.



- 1 – спекательная чаша; 2 – колосниковая решетка; 3 – вакуум-камера;  
 4 – охладитель; 5 – пылеуловитель; 6 – вакуумный насос; 7 – манометр;  
 8 – термопара; 9 – потенциометр

Рисунок 3.4 – Схема агломерационной установки

Во время спекания непрерывно контролировалась температура отходящих газов ( $T_{отх}$ ) и разрежение под слоем.

За время спекания принималось время от начала процесса зажигания верхнего слоя шихты до начала снижения температуры отходящих из аглочаши газов. После того, как температура отходящих газов достигала своего максимума и начинала снижаться, процесс считался завершенным, полученный агломерат выгружали из чаши, он охлаждался на воздухе, после чего его разбирали и проводили дальнейшие испытания.

После проведения спекания в соответствии с ГОСТ 25471-82 готовый агломерат три раза сбрасывали с высоты 1,5 м на стальную плиту, затем определяли гранулометрический

состав полученного агломерата. Данные гранулометрического состава представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Гранулометрический состав агломерата после сбрасывания

Параметр	Базовая шихта	Добавка 1 % НКШ	Добавка 3% НКШ	Добавка 5% НКШ	Добавка 7% НКШ
Содержание класса, %					
+40 мм	30,39	38,51	50,76	39,13	48,19
+20 мм	18,51	18,36	12,44	19,85	13,26
+10 мм	17,15	19,63	15,75	19,70	14,88
+5 мм	12,38	7,92	7,88	8,29	9,07
-5 мм	21,57	15,58	13,17	13,03	14,60
Итого	100	100	100	100	100

В результате спекания аглошихты с различным содержанием НКШ были получены агломераты, в химическом составе которых при колебании основности от 1,6 до 1,9 с ростом количества НКШ в агломератах снижалось содержание железа от 52,2 до 49,1 масс %. При этом возрастала доля расплавообразующих компонентов: оксидов кальция, алюминия, титана и магнезия при постоянном содержании оксида кремния (табл. 3.6).

Таблица 3.6 – Химический состав агломерата с добавками НКШ, % (по массе)

Агломерат	Fe <sub>общ</sub>	FeO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	S	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Основность
Базовый	52,2	11,4	8,6	0,96	13,9	1,63	0,06	0,04	0,06	1,6
1 % НКШ	53,5	10,9	8,6	0,83	13,1	1,93	0,08	0,02	0,05	1,5
3 % НКШ	51,7	8,56	8,3	0,96	14,3	2,2	0,13	0,03	0,06	1,7
5 % НКШ	50,9	9,67	8,8	1,14	14,7	1,76	0,2	0,03	0,07	1,7
7 % НКШ	49,1	11,3	8,3	1,26	15,4	1,7	0,21	0,03	0,07	1,9

Для определения прочностных свойств агломератов с различным содержанием низкощелочного красного шлама в шихте проводился отбор проб согласно ГОСТ 26136-84. Анализ рассева спеченного агломерата после трехкратного сбрасывания свидетельствовал об увеличении в составе готовой продукции количества крупной фракции (+40 мм) и снижении мелкой (-5 мм) (табл. 3.7).

Таблица 3.7 – Рассев спеченного агломерата, % (по массе)

Фракция, мм	Агломерат				
	База	1 % НКШ	3 % НКШ	5 % НКШ	7 % НКШ
+40	30,4	38,5	50,8	39,1	48,2
20–40	18,5	18,4	12,4	19,9	13,3
10–20	17,2	19,6	15,8	19,7	14,9
5–10	12,4	7,9	7,9	8,3	9,1
–5	21,6	15,6	13,2	13,0	14,6

Барабанную прочность и истираемость определяли по ГОСТ 15137-77. Результаты барабанных испытаний представлены в таблице 3.8 и проиллюстрированы на рисунке 3.5.

Таблица 3.8 – Механические свойства агломерата с добавками НКШ, % (по массе)

Фракция, мм	Агломерат				
	Базовый	1 % НКШ	3 % НКШ	5 % НКШ	7 % НКШ
+ 5	61,62	63,5	66,1	74,3	69,1
– 0,5	7,6	7,9	6,6	4,3	5,8

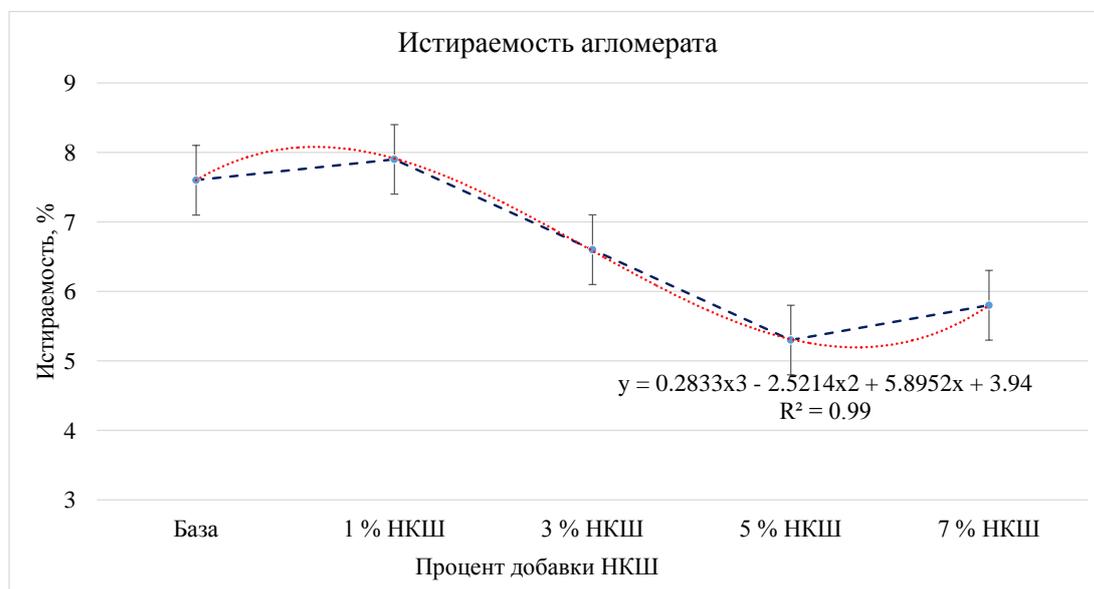
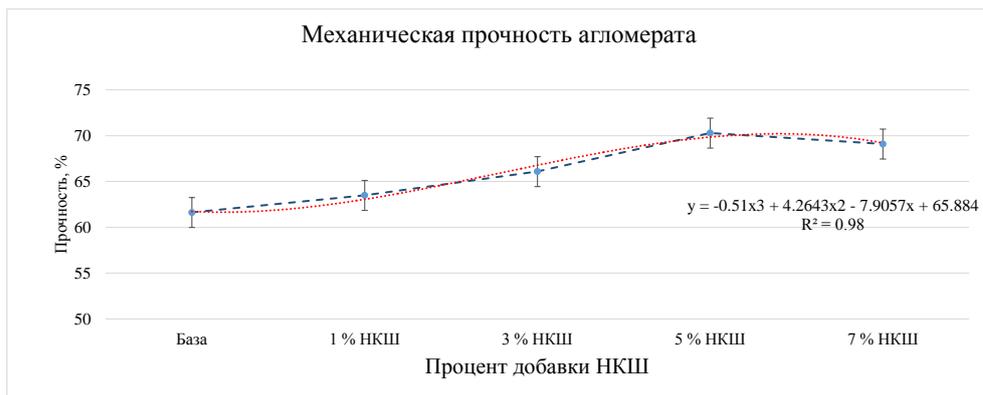


Рисунок 3.5 – Механические свойства агломерата после испытаний  
по ГОСТ 15137-77:

а – прочность на удар после барабанного испытания агломерата, %

б – прочность на истирание после барабанного испытания агломерата, %

Результаты основных технологических параметров спекания агломерата представлены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Основные параметры аглопроцесса

Основные параметры аглопроцесса	Содержание КШ, %				
	0	1	3	5	7
Влажность факт, %	7,04	7,23	7,67	7,29	7,81
Сш, %	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2
Масса аглошихты исходная	49,76	50,10	50,78	51,46	52,14
Масса аглошихты для определения гранулометрического состава, кг	10,54	11,43	13,01	12,81	14,02
Загружено шихты, кг	39,22	38,67	37,77	38,65	38,12
Высота спекаемого слоя Н, мм	290	290	290	290	290
Продолжительность спекания $\tau_{\text{спек}}$ , мин	31	30	28	28	27
Величина усадки аглоспека h, мм	51	53	57	57	60
Относительную усадку слоя шихты $\Delta H$	17,59	18,28	19,66	19,66	20,69
Скорость спекания $\omega$ , мм/мин	9,35	9,67	10,36	10,36	10,74
Получено аглоспека $G_c$ , кг	33,65	33,29	32,44	33,35	32,94
Выход аглоспека из шихты $\gamma_c$ , %	85,80	86,10	85,90	86,30	86,40
Годный агломерат из аглоспека $G_a$ , кг (>5мм)	23,72	23,67	24,59	25,65	24,50
Выход годного агломерата $\gamma_a$ , %	70,50	71,10	75,80	76,90	74,40
Годный агломерат после 3-х кратного сбрасывания с высоты 1,8 м, кг	18,61	19,98	21,35	22,31	20,93
Доля мелочи в агломерате после сбрасывания, %	21,57	15,58	13,17	13,03	14,60
Уд. произв. годн.агл. Q, т/м <sup>2</sup> •час	1,208	1,245	1,386	1,446	1,432

Полученные результаты физико-механических свойств агломератов с добавкой низкощелочных красных шламов свидетельствуют о положительной роли НКШ в процессе упрочнения агломератов.

Спеченные агломераты с добавками НКШ, основным железорудным компонентом которых являются руды железистых кварцитов, продемонстрировали лучшие показатели качества в случае добавки 5 % низкощелочного красного шлама, при дальнейшем добавлении НКШ наблюдается некоторое снижение прочности.

Для подтверждения полученных данных об агломератах с добавками были проведены исследования фазового состава, где особое внимание было уделено составу связок рудных зерен с этой целью после окончания процесса спекания и охлаждения вручную отбирались пробы преимущественно из нижних слоев аглопирога, где глубина взаимодействия компонентов шихты была максимальной.

### 3.6 Изучение фазового состава и структурных особенностей агломератов с добавками низкощелочного красного шлама

Оптический анализ минерального состава и микроструктуры агломератов исследован с помощью микроскопа Carl Zeiss. Состав и количество железосодержащих фаз определены методом мессбауэровской спектроскопии. Для получения мессбауэровских спектров использовался спектрометр MS-1104 Em.

В составе базового агломерата рудная фаза представлена магнетитом  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , связкой магнетитовых кристаллов является стеклофаза. Практически все исследованные образцы базового агломерата представляют собой двухфазную минеральную систему: магнетит – силикатная связка (рис. 3.6). Исключение представляют продукты частичного разрушения крупных фракций шихты, где, например, на месте флюса сохраняется плотная композиция кристаллов полукальцевого феррита  $\text{CaFe}_4\text{O}_7$  с двукальциевым силикатом  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , появившаяся на стадии твердофазного спекания.

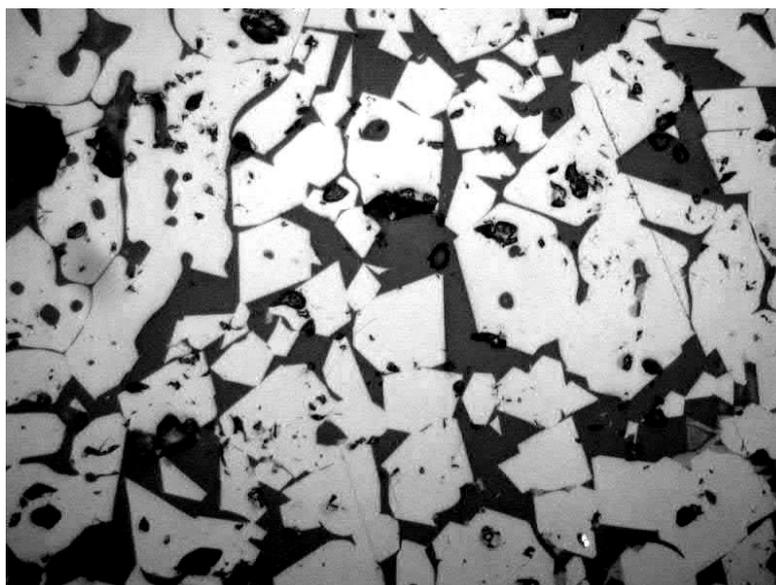


Рисунок 3.6 – Микроструктура базового агломерата. Магнетит – белый, стеклофаза – серая. Отраженный свет, x500

При добавлении в аглошихту 1 % НКШ меняется только состав и микроструктура стеклофазы. В ее объемах появляются мелкие кристаллы ферритной фазы, образовавшиеся при охлаждении железосиликатного расплава. В силикатной связке отсутствуют контакты феррита с магнетитом, поэтому носителем прочности агломерата остается стеклофаза, армированная игольчатыми кристаллами феррита (рисунок 3.7).

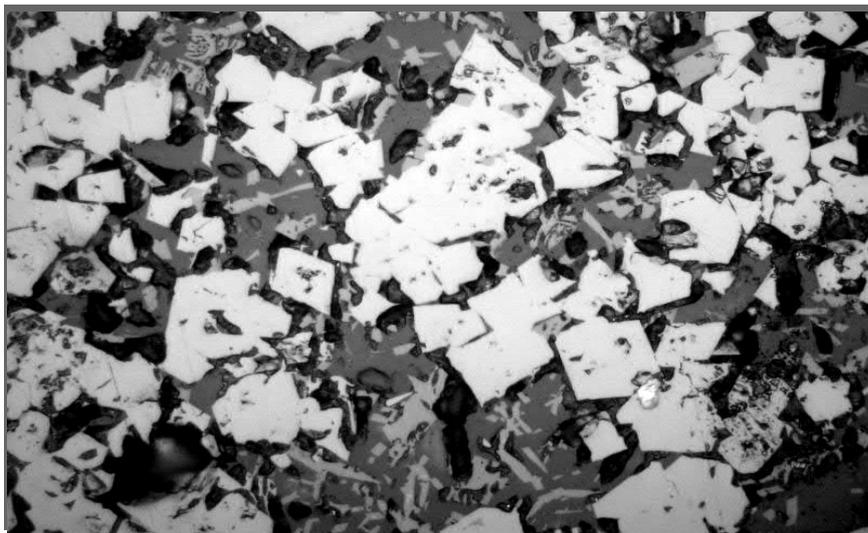


Рисунок 3.5 – Микроструктура агломерата с добавкой 1 % НКШ. Магнетит – белый, стеклофаза – серая, игольчатые кристаллы феррита – светлосерые. Отраженный свет, x500

Увеличение в составе аглошихты красного шлама до 3 % заметно меняет направление минералообразования агломерата в целом. Агломерат превращается в трехкомпонентную минеральную композицию, состоящую из магнетита, феррита и стеклофазы. Меняется роль ферритной фазы. Ее пластинчатые кристаллы, образовавшиеся на контакте магнетита с железосиликатным расплавом, становятся основной связкой рудных зерен. Количество остаточного расплава в виде стеклофазы наблюдается в петлях ферритных кристаллов (рис. 3.8).

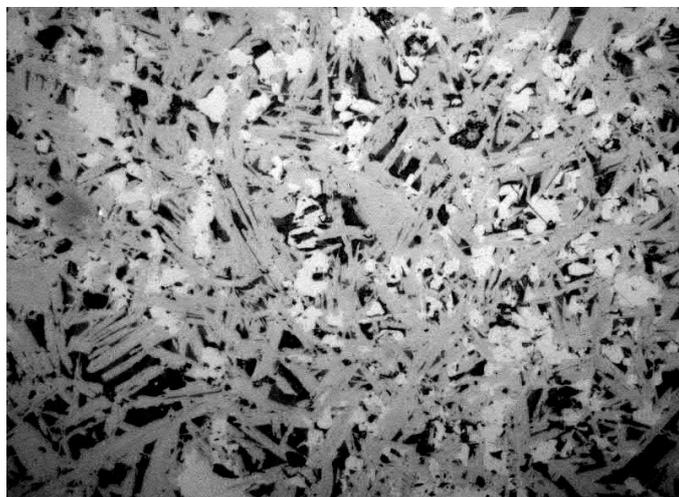


Рисунок 3.8 – Микроструктура агломерата с добавкой 3 % НКШ. Магнетит – белый, ферриты – светлосерые пластинчатые кристаллы, стеклофаза – темносерые. Отраженный свет, x500

Микроструктура агломератов принципиально меняется при увеличении в их составе НКШ до 5 и 7 %. В этом случае нерудные компоненты красного шлама становятся определяющими в процессе расплавообразования в зонах жидкофазного спекания агломерата. В расплаве увеличивается количество силикатообразующих компонентов шихты. На стадии охлаждения агломерата на контакте железосиликатного расплава и окисляющихся с поверхности зерен магнетита зарождаются и растут кристаллы алюмосиликоферритной фазы, выполняя в этом случае роль связки рудных зерен (рисунок 3.9, а). Соотношение магнетита, алюмосиликоферрита и стеклофазы в объемах агломератов с 5 и 7 % НКШ, зависит от состава и структуры гранулированных объемов шихты. Однако во всех исследованных образцах общее количество ферритных связок преобладает над стеклофазой (рисунок 3.9, б).



а)



б)

Рисунок 3.9 – Микроструктура агломерата с добавлением НКШ. а) 5% НКШ, б) 7% НКШ. Остаточные зерна магнетита – белые, феррит – серый, стеклофаза – темносерая.  
Отраженный свет, х500

Качественное и количественное изменение микроструктуры агломератов с добавками низкощелочного красного шлама подтверждается результатами анализа минерального состава методом мессбауэровской спектроскопии (рисунки 3.10-3.11). Четко прослеживаются, установленные оптически, фазовые превращения рудных, ферритных и силикатных фаз с ростом в составе шихты НКШ. Процесс ферритообразования в составе связок агломератов уже при 1 % НКШ сопровождается снижением количества железа магнетита, поскольку оно расходуется на образование алюмосиликоферрита. Увеличение в связках ферритной фазы является причиной снижения в агломератах количества стеклофазы. Это связано с тем, что алюмосиликоферрита обнаружено до 10 % (по массе).

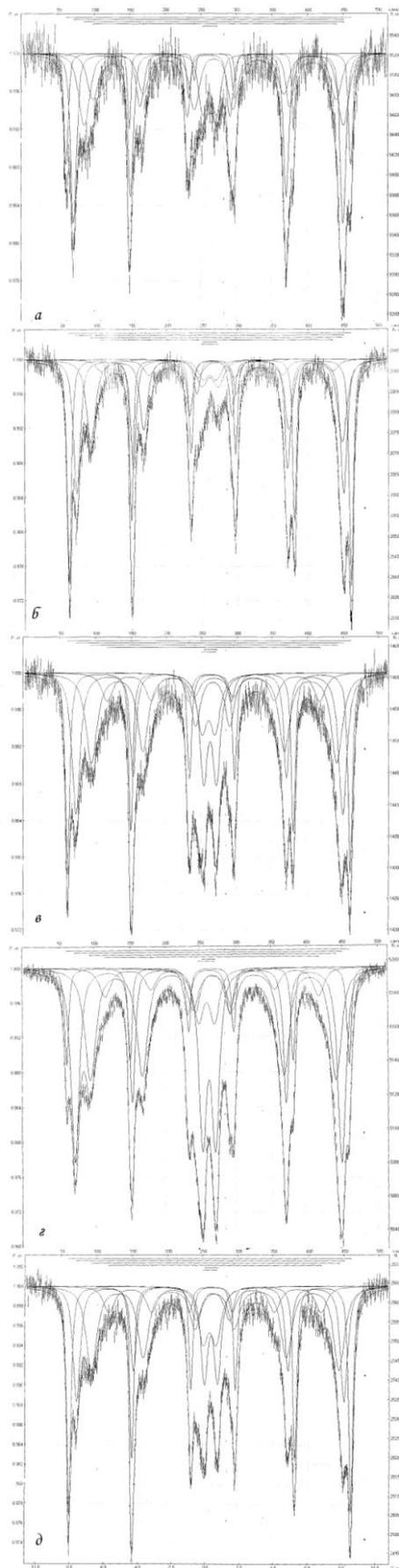


Рисунок 3.10 – Мессбауэровские спектры агломератов а) базового, б) с добавкой 1% НКШ, в) с добавкой 3% НКШ, г) с добавкой 5% НКШ, д) с добавкой 7% НКШ

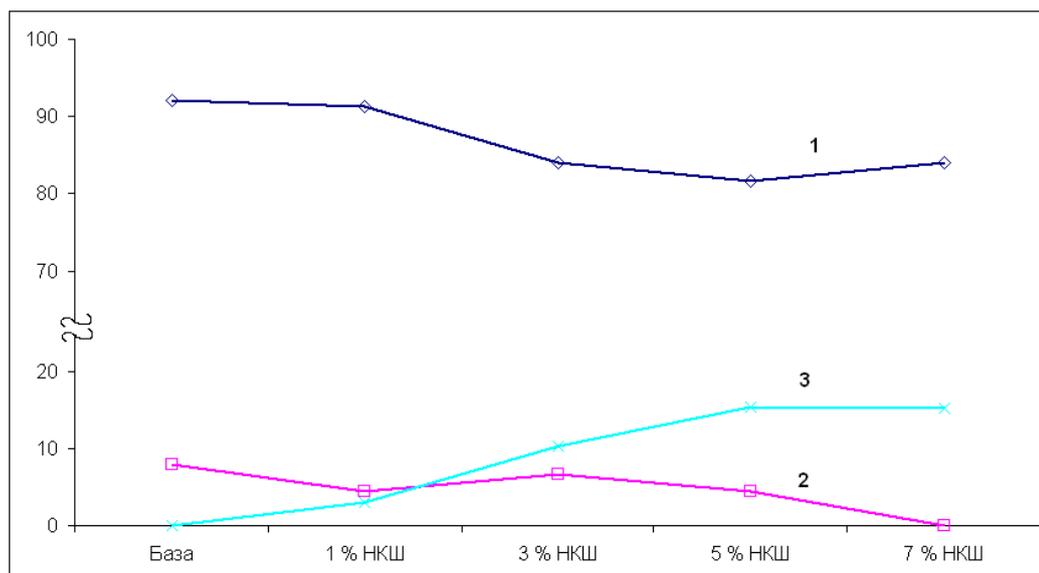


Рисунок 3.11 – Содержание железа в основных фазовых составляющих агломерата, % :  
 1 – железорудные фазы (магнетит+гематит), 2 – стеклофаза, 3 – алюмосиликоферрит

Таким образом, при спекании многокомпонентной шихты на основе аглоруд и концентратов железистых кварцитов, установлен механизм упрочнения агломератов с добавкой низкощелочного красного шлама. Тонкодисперсная масса низкощелочного красного шлама в высокотемпературной зоне спекания переходит в железосиликатный расплав агломератов, и при охлаждении является причиной появления в агломератах алюмосиликоферритной связки. Увеличение содержания в связке агломератов алюмосиликоферритов и снижение при этом количества стеклофазы сопровождается ростом прочностных свойств агломератов.

Итак, исследовано влияние добавок низкощелочного красного шлама в количестве от 1 до 7 % на процесс спекания промышленной шихты ОАО «Уральская Сталь», состоящей преимущественно из руд и концентратов железистых кварцитов. При этом установлено, что добавки тонкодисперсного НКШ изменяют механизм грануляции железорудной аглошихты. С увеличением в составе шихты НКШ увеличивается количество крупной фракции и уменьшается доля мелкой, а при спекании аглошихты с НКШ меняется направление минералообразования агломератов. С ростом в шихте количества НКШ в составе готовой продукции происходит замена аморфных силикатных связок на кристаллические ферритные. Изменение минерального состава и микроструктуры связок рудных зерен является главной причиной роста прочности готовой продукции.

Проведенное исследование на примере руд железистых кварцитов предполагает, что тонкодисперсная масса НКШ, обладающая высокой удельной поверхностью и высокими

реакционными свойствами, позволит получать агломераты высоких физико-механических свойств из железных руд других генетических типов.

### 3.7 Изучение металлургических свойств агломерата с добавками низкощелочного красного шлама

С самого начала экспериментов по модификации состава агломерата встал вопрос о зависимости качества готовой продукции от нового компонента шихты – низкощелочного красного шлама.

Изучение металлургических свойства, а именно размягчения и восстановимости было выполнено для всех серий спеканий. Их целью было исследование свойств агломерата в условиях моделирующие процессы, протекающие в доменной печи. Все эксперименты проводились в лаборатории каф. ЭРЧМ.

#### 3.7.1. Определение интервала размягчения образцов агломератов

Исследование данного показателя проводили согласно методике НИТУ «МИСиС». Схема установки для определения размягчения представлена на рисунке 3.10. Перед экспериментом подготавливали пробу фракции 5-8 мм. Установка, схема устройства которой представлена на рисунке 3.12 состоит из жаропрочного стакана (2), установленного в нагревательной печи (1) с силовыми нагревателями (5). Температура в рабочем пространстве печи измеряется с помощью термопары, соединенной с электронным потенциометром (8). Сверху на слой сырья опирается шток (3), верхний конец которого прикреплен к указателю (6). Конец рычага служит указательной стрелкой, перемещению по шкале (7). Газ проходит снизу вверх через массу пробы и далее через кольцевой зазор (1 – 2мм) между плунжером и стенками стаканчика к выхлопной трубе.

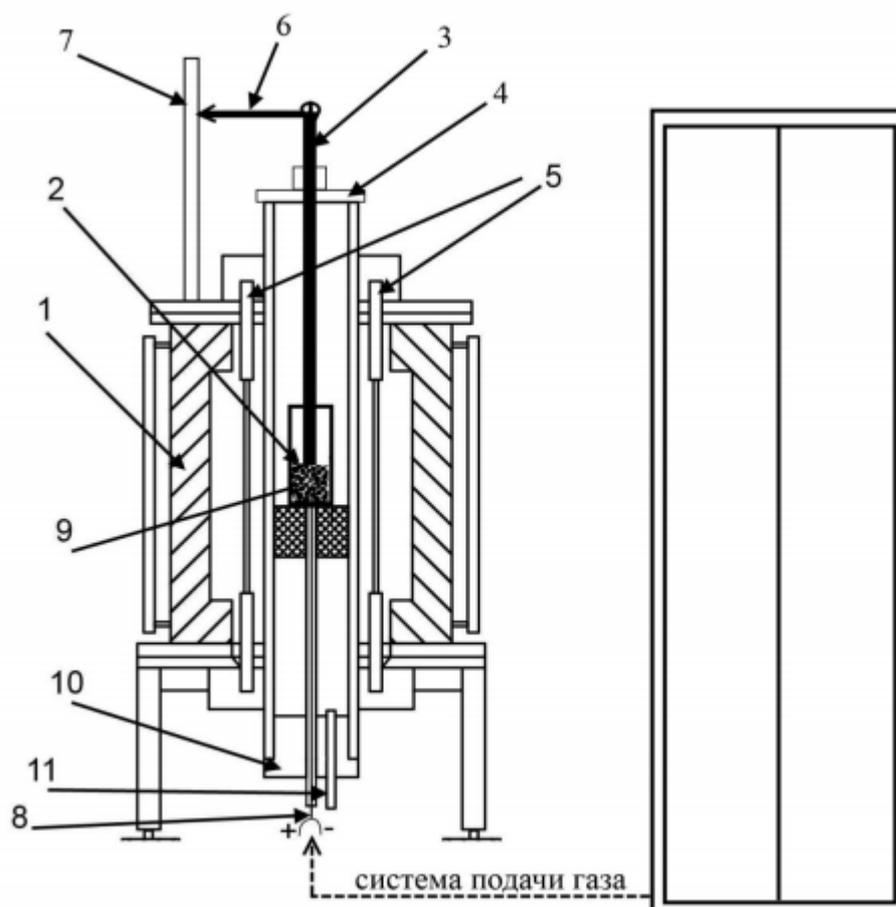


Рисунок 3.12 – Схема установки для определения размягчаемости материалов в восстановительных условиях

Перед началом опыта вся система продувалась азотом, чтобы вытеснить из печи воздух и предотвратить возможность хлопка в момент пуска водорода в печь. Еще более важно провести продувку системы азотом после окончания опыта. При этом из печи вытесняется водород и устраняется возможность взрыва в реакционном пространстве печи.

В ходе опыта фиксировали положение стрелки на шкале (7), и фиксировались изменение высоты слоя материалов с ростом температуры в печи.

Результаты, полученные в ходе опытов представлены в таблице 3.10 и показаны графически на рисунке 3.13.

Таблица 3.10 – Металлургические свойства агломератов

Агломерат														
База			1%			3%			5%			7%		
Температура в печи, °С	Высота слоя, мм	Δh	Температура в печи, °С	Высота слоя, мм	Δh	Температура в печи, °С	Высота слоя, мм	Δh	Температура в печи, °С	Высота слоя, мм	Δh	Температура в печи, °С	Высота слоя, мм	Δh
330	80	0	345	45	0	379	50	0	460	73	0	310	74	0
402	79	1	436	43	2	438	48	2	552	71	2	373	73	1
475	78	2	538	42	3	488	47	3	654	70	3	436	73	1
537	77	3	610	41	4	544	47	3	750	70	3	450	72	2
612	77	3	713	40	5	578	46	4	851	70	3	544	71	3
673	76	4	783	40	5	633	46	4	957	70	3	680	71	3
766	76	4	815	40	5	702	46	4	1070	71	2	712	70	4
802	76	4	887	40	5	770	45	5	1078	73	0	874	70	4
923	76	4	928	40	5	848	45	5	1087	74	-1	964	70	4
1044	77	3	988	40	5	1000	45	5	1098	75	-2	1031	70	4
1058	78	2	1020	40	5	1074	45	5	1105	76	-3	1074	71	3
1074	80	0	1030	41	4	1120	46	4	1114	77	-4	1090	73	1
1094	82	-2	1065	42	3	1135	47	3	1125	78	-5	1099	74	0
1105	83	-3	1097	44	1	1142	48	2	1132	79	-6	1109	76	-2
1110	85	-5	1103	45	0	1149	49	1	1144	81	-8	1114	77	-3
1113	86	-6	1112	46	-1	1154	50	0	1146	82	-9	1122	79	-5
1119	88	-8	1121	47	-2	1157	51	-1	1148	84	-11	1130	81	-7
1133	91	-11	1133	48	-3	1163	52	-2	1151	85	-12	1136	83	-9
1137	92	-12	1146	49	-4	1167	53	-3	1155	87	-14	1148	85	-11
1149	94	-14	1155	50	-5	1175	54	-4				1151	86	-12
1156	95	-15	1167	51	-6	1204	65	-15				1156	87	-13
1164	96	-16	1174	53	-8							1160	88	-14
			1183	54	-9							1164	89	-15

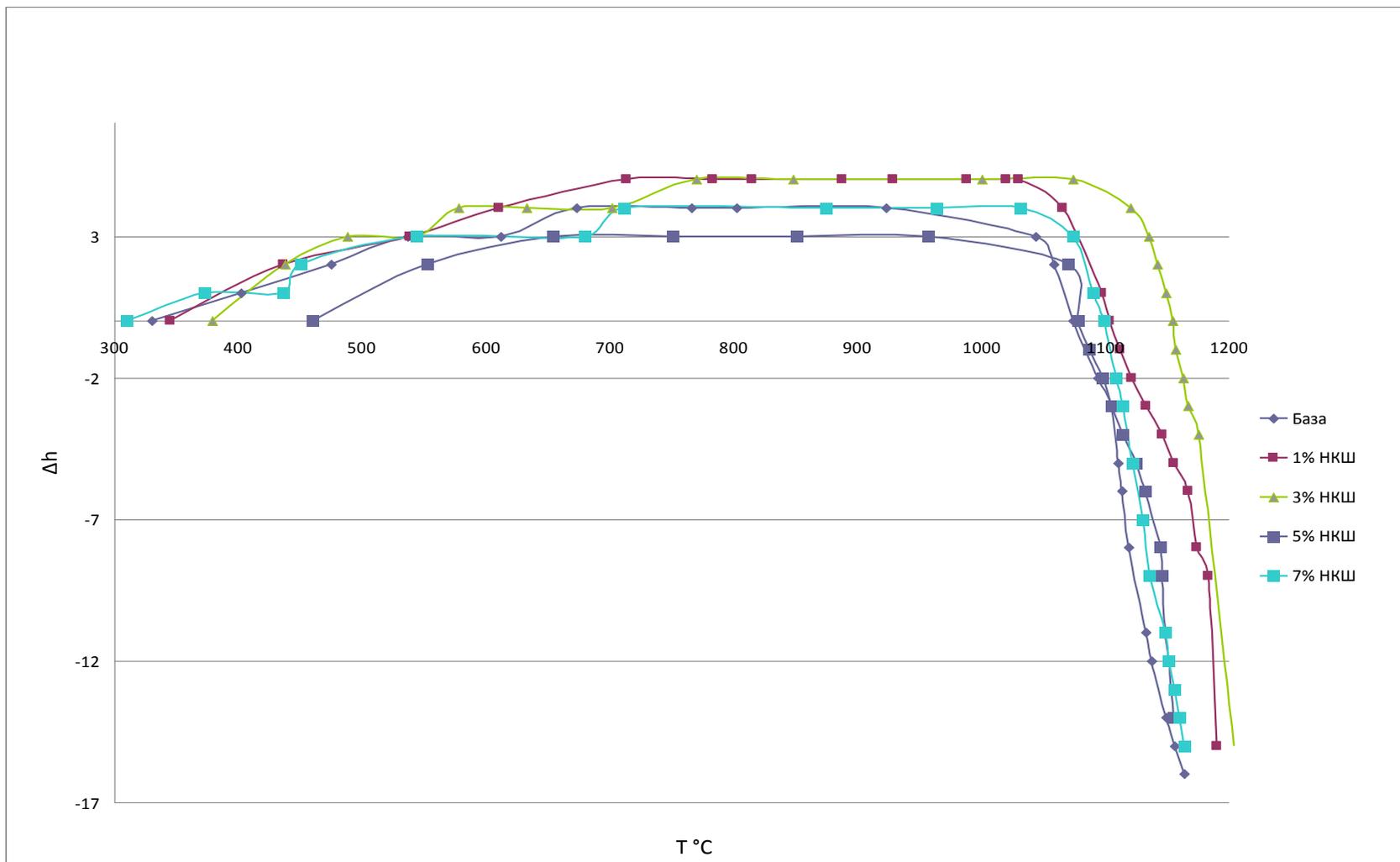


Рисунок 3.13 – Кривые размягчения агломерата с добавками НКШ в восстановительных условиях

Анализ результатов, полученных данных показал, что все агломераты с добавками НКШ имели более высокие температурные интервалы начала размягчения по сравнению с базовым агломератом.

### 3.8 Результаты полупромышленных испытаний на ОАО «Уральская Сталь»

Положительные результаты, полученные в лаборатории, послужили основанием для проведения полупромышленных испытаний.

Расчет шихты, дозировка и окомкование проводилась, как и при лабораторных испытаниях, по методике, описанной выше. Для адекватного анализа полученного результата было проведено параллельное спекание базовой шихты, окомкованной в лаборатории, а также спекание текущей заводской шихты, которая была загружена самотеком в подготовленную пустую трубу, установленную на той же паллете.

Шихта загружалась в трубы диаметром 435 мм, к нижней части которых были приварены сетки с размером ячейки 5 мм, трубы ставили на паллету перед загрузочным устройством, одно пустое ведро (для проведения сравнительного спекания с промышленной шихтой). После того, как паллета проходила закрытую зону зажигания и зону сушки, в открытом пространстве агломашину останавливали и делали выдержку 10 минут, что соответствовало временному отрезку движения паллеты до хвоста машины. Затем трубы извлекали с помощью лома из пирога агломерата и оставляли до полного охлаждения (рис.3.14), на следующий день, полученный агломерат разбирали и проводили стандартные испытания по ГОСТ 25471-82 и ГОСТ 15137-77. Результаты, полученные в ходе испытаний, представлены в таблице 3.11 и 3.12. Основные параметры работы аглофабрики №3 представлены в таблице 3.13.

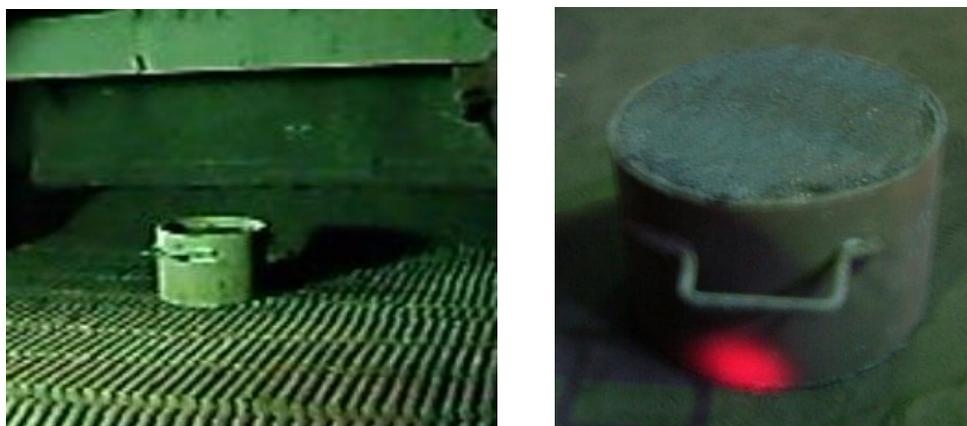


Рисунок 3.14 – Внешний вид трубы до зоны загрузки и после извлечения из аглопирога

Таблица 3.11 – Результаты рассева спеченного агломерата

Параметры спекания		Содержание низкощелочного красного шлама			
Параметр	Фракция	База промышленная	База лабораторная	3%	5%
Рассев печенного агломерата	+40	4,00	23,10	24,96	24,92
	20-40	13,30	12,13	23,95	24,08
	10-20	32,20	17,22	27,99	28,28
	5-10	35,20	18,94	11,30	14,09
	-5	15,30	28,61	11,80	8,63

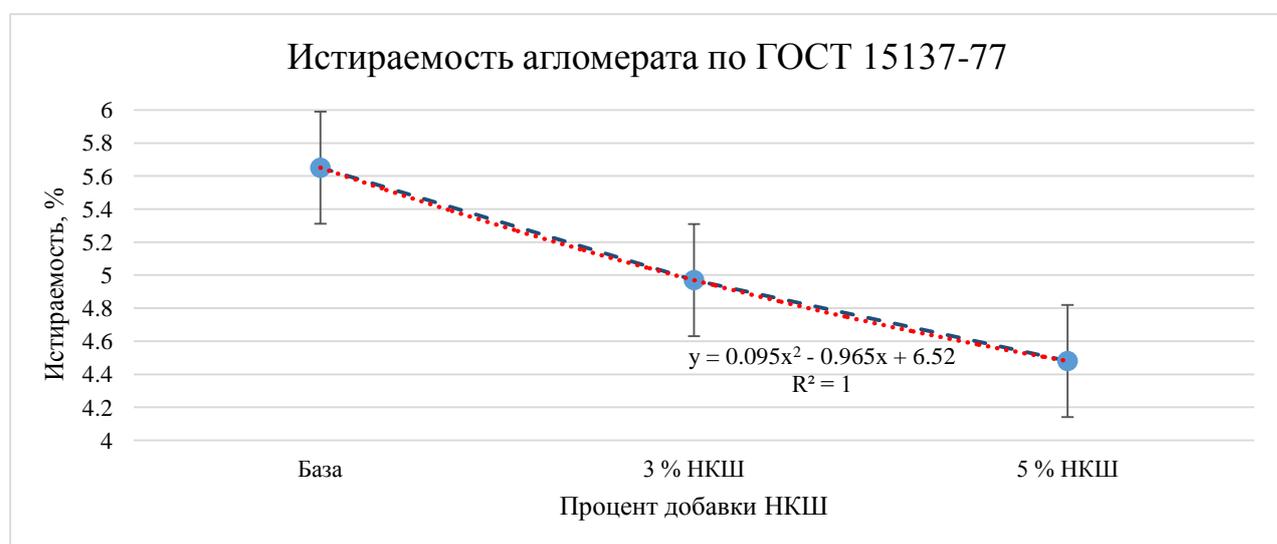
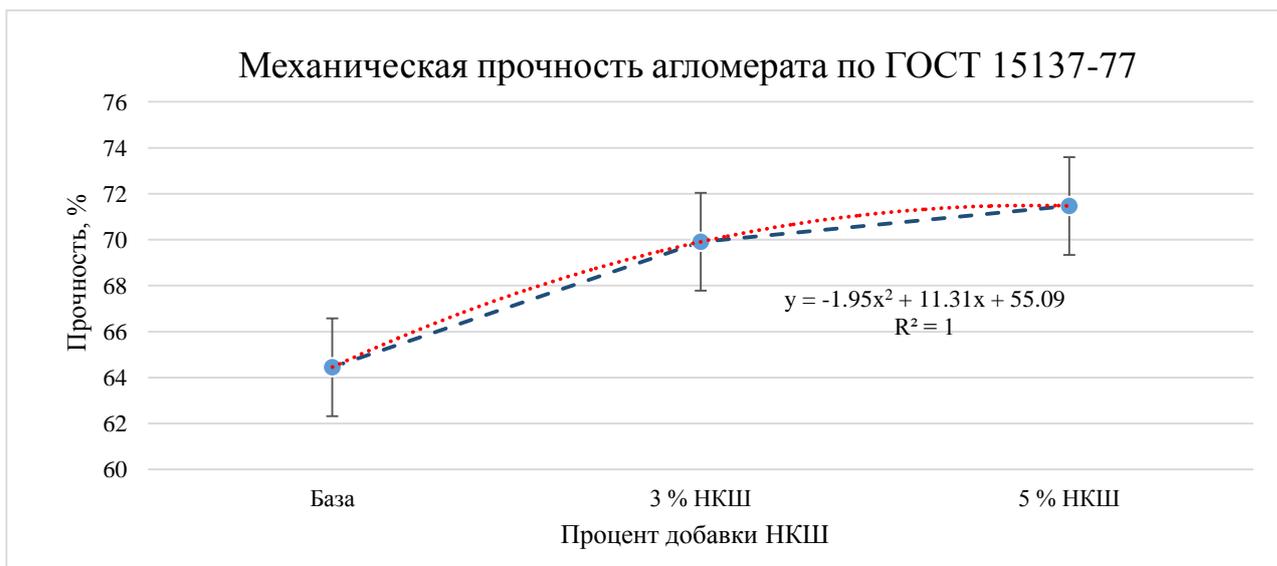
Таблица 3.12 – Механическая прочность печенного агломерата

Барabanная проба	Фракция, мм	Содержание низкощелочного красного шлама			
		База промышленная	База лабораторная	3%	5%
	+5	64,20	64,45	69,91	71,47
	0,5-5	30,22	29,90	25,72	23,95
	-0,5	5,58	5,65	4,97	4,48

Таблица 3.13 – Основные параметры работы агломашины №3

Технологические показатели	ед.изм.	за месяц	с нач.года
1. Высота слоя шихты	мм	295,00	267,00
2. Содержание возврата в шихте	%	27,30	26,70
3. Насыпной вес шихты	т/м <sup>3</sup>	1,90	1,91
4. Температура шихты	°С	58,00	52,00
5. Содержание в шихте горюч. углерода	%	3,80	3,99
6. Содержание влаги в шихте	%	7,14	7,28
7. Температура зажигания	°С	1214,00	1213,00
8. Скорость движения аглоленты	м/мин	2,34	2,33
9. Вертикальная скорость спекания	мм/м	23,00	20,80
10. Разрежение в коллекторе	мм в. ст.	519,00	560,00
11. Разрежение на всасе эксгаустера	"	742,00	801,00
12. Расход газообразного топлива			
в т.ч. природного газа	м <sup>3</sup> /т	6,20	7,13
доменного газа	"	16,82	18,89
13. Теплот.способность газовой смеси	ккал м <sup>3</sup>	2885,03	
14. Расход электроэнергии	Квт·час/т	42,47	44,57
15. Выход годного	% от спека	72,70	73,40

Результаты испытаний в барабане также проиллюстрированы на рисунке 3.15.



а – прочность на удар после барабанного испытания агломерата, %

б – прочность на истирание после барабанного испытания агломерата, %

Рисунок 3.15 – Механические свойства агломерата после испытаний по ГОСТ 15137-77

Основные технологические параметры процесса спекания агломерата представлены в таблице 3.14.

Таблица 3.14 – Основные параметры аглопроцесса

Параметр	Содержание КШ, %		
	0	3	5
Влажность факт, %	7,33	7,62	7,51
Сш, %	3,8	3,8	3,8
Масса аглошихты исходная	78,46	80,06	81,13
Масса аглошихты для определения гранулометрического состава, кг	28,84	29,65	35,71

Загружено шихты, кг	78,46	80,06	81,13
Высота спекаемого слоя Н, мм	290	290	290
Продолжительность спекания $\tau_{\text{спек}}$ , мин	15	15	15
Величина усадки аглоспека h, мм	50	55	55
Относительную усадку слоя шихты $\Delta H$	17,24	18,97	18,97
Скорость спекания $\omega$ , мм/мин	19,33	19,33	19,33
Получено аглоспека $G_c$ , кг	66,22	69,01	69,37
Выход аглоспека из шихты $\gamma_c$ , %	84,40	86,20	85,50
Годный агломерат из аглоспека $G_a$ , кг (>5мм)	48,21	51,48	53,90
Выход годного агломерата $\gamma_a$ , %	72,80	74,60	77,70
Годный агломерат после 3-х кратного сбрасывания с высоты 1,8 м, кг	40,83	45,41	49,25
Доля мелочи в агломерате после сбрасывания, %	15,30	11,80	8,63
Уд. произв. годн.агл. Q, т/м <sup>2</sup> •час	1,268	1,354	1,418

### 3.9 Выводы по главе

1. Установлено, что для промышленных условий агломерационного цеха ОАО «Уральская Сталь» возможно получение более прочного агломерата при условии ввода в шихту предварительно измельченного низкощелочного красного шлама в размере 5% сверх навески шихты. При удовлетворительной предварительной подготовки, заключающейся в измельчении и достаточно равномерном распределении шлама по всему объему шихты, прочность спеченного агломерата гарантированного возрастает на 7,3 %, в тоже время истираемость снижается на 1,1 %.
2. Предварительное измельчение низкощелочного красного шлама возможно в щековых дробилках, установленных в корпусе измельчения известняка.
3. Низкощелочной красный шлам целесообразно вводить в аглошихту из бункера УОШ в смеси со шламом УОШ, что обеспечит дополнительную гомогенизацию мелкодисперсного материала.
4. Как показали проведенные исследования увеличение прочности агломерата при вводе в шихту НКШ объясняется сменой основной рудной связки, а именно замена силикатной связки на более прочную ферритную.

#### 4 Проведение лабораторных спеканий с добавками красного шлама на ОАО «Северсталь»

Исследования, аналогичные описанным в части 3 настоящей работы, по влиянию низкощелочного красного шлама были проведены на сложных по составу шихтах Череповецкого металлургического комбината. Череповецкий комбинат использует при производстве агломерата железные руды двух генетических типов: осадочно-метаморфические тугоплавкие и труднообогатимые железистые кварциты, а также магматические магний-магнетитовые руды Ковдорского месторождения, чрезвычайно сложные в высокотемпературном переделе. Сложность использования этих руд заключается в необычном минералогическом составе и микроструктуре кристаллов магнетита. Магнетит Ковдорского месторождения представляет собой продукт распада магматического расплава на этапе его охлаждения. При этом изоморфные примеси в составе магнетита становятся микрофазами различного состава:  $Al_2O_3$  превращается в герценит  $FeO \cdot Al_2O_3$ ,  $MgO$  в магнезную шпинель  $MgO \cdot Fe_2O_3$ , оксид титана в ульвошпинель  $TiO_2 \cdot FeO$ . Эти механические включения имеют отличные от кристаллов магнетита  $FeO \cdot Fe_2O_3$  состав и температурные интервалы превращений. Установлено, что матрица магнетита, содержащая продукты распада, в свою очередь является магнезиоферритом. В ее составе обнаружено до 3,5-4,5 % оксида магния [89].

По предварительным данным при производстве агломератов ЧерМК процесс их упрочнения заторможен в результате наличия в аглошихте тугоплавких железистых кварцитов и Ковдорских магнетитов со структурой распада их твердых растворов. В результате чего процент возврат в аглоцехе составляет порядка 30 %. Именно на таких сложных по составу рудах были проведены исследования по добавкам низкощелочного красного шлама. Поскольку процесс формирования агломерата во многом определяется температурным уровнем появления в его составе железосиликатного расплава, образующего связки рудных зерен, было предложено активизировать процесс упрочнения агломерата вводом в состав шихты высококальциевой добавки в виде низкощелочных красных шламов (НКШ) Уральского алюминиевого завода. Вся серия экспериментов проводилась в центре испытания сырья Череповецкого металлургического комбината. Основность во всех спеканиях поддерживалась постоянной и равнялась 1,2 для максимального приближения эксперимента к промышленным условиям производства агломерата.

##### 4.1. Методика проведения испытаний

Для решения задачи исследования и максимального приближения к условиям работы аглодоменного производства, при планировании экспериментов исходили из постоянства

соотношения железорудных составляющих агломерационной шихты, а расход низкощелочного шлама изменяли от 3 до 7% (от массы ЖРС) с шагом 2%. Данные о химическом составе компонентов аглошихты, приведены в таблице 4.1.

Спекания выполнены при постоянном составе рудной части шихты, основой которой служила смесь концентратов: Оленегорского и Ковдорского 55 % и 35 % соответственно, а также Яковлевская аглоруда 11 %, отсев агломерата 34 %, известняк для поддержания заданной основности и отход производства – шлаковая смесь 30 кг/т.

Таблица 4.1 – Химический состав компонентов шихты ОАО «Северсталь»

Наименование компонента	Массовая доля компонентов, %							
	Fe <sub>общ.</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
Оленегорский к-т	65.80	0.58	7.50	0.54	0.33	0.039	0.030	0.040
Ковдорский к-т	64.00	0.42	0.81	5.70	1.96	1.080	0.025	0.047
Яковлевская руда	61.00	1.31	7.09	0.63	2.83	0.132	0.042	0.033
Белоручейский известняк	-	52.50	0.74	1.70	0.02	-	0.036	0.086
Шлаковая смесь	32.00	21.40	9.40	7.30	2.70	0.890	0.093	0.047
Мелочь коксовая	-	-	-	-	-	-	-	-
Возврат собственный	57.80	7.98	6.32	3.28	1.06	0.130	0.060	0.124
Низкощелочной красный шлам	53.90	15.26	8.24	0.91	10.87	3.47	1.04	0.12

Согласно плану спеканий, ежедневно проводился расчет шихты с учетом влажности всех компонентов с целью последующего дозирования всех компонентов на спекание. Масса компонентов шихты в зависимости от опыта представлена в таблице 4.2

Таблица 4.2 – Расход компонентов шихты на спекание

Спекание		База	3 % НКШ	5 % НКШ	7 % НКШ
Концентрат Оленегорский	кг/т	484,5	476,6	470,8	465,3
Концентрат Ковдорский	кг/т	299,5	294,6	291,1	287,7
Яковлевская руда № 215	кг/т	96,9	95,3	94,2	93,1
Итого ЖРЧ	кг/т	880,8	866,6	856,0	846,1
Известняк	кг/т	134,2	121,1	111,3	102,1
Кокс. мелочь	кг/т	63,0	62,9	62,8	62,7
Возврат	кг/т	570,8	569,5	568,5	567,6

Колошниковая пыль	кг/т	0,0	0,0	0,0	0,0
Шлаковая смесь	кг/т	30,0	30,0	30,0	30,0
Масс. доля С в сух. шихте	%	3,40	3,40	3,40	3,40
Красный шлам	кг/т	0,0	25,0	43,5	61,0
Изменение расхода известняка	кг/т	-	-13,1	-22,9	-32,1
Уд. расход сух. шихты	кг/т	1678,8	1650,0	1628,7	1608,5

После дозирования всех компонентов проводилось их смешивание во вращающейся чаше при частоте вращения 16 об/мин при горизонтальном ее расположении. После этапа смешивания поднималась крышка с мешалкой с помощью специального рычага смесителя-окомкователя, управляющего гидравлической системой и производился наклон чаши на угол 52° к горизонтали, ориентированной по метке на станине смесителя-окомкователя. Частоту вращения смесителя-окомкователя устанавливалась с помощью регулирующей рукоятки. Общая продолжительность смешивания и окомкования равнялась 10 минутам, в том числе 4 минуты – смешивание в сухом виде, смешивание с подачей воды – 6 минут, продолжительность окомкования - 1,5 минуты.

Конечную влажность шихты определяли с помощью электронного анализатора влажности Sartorius MA100. Также после проведения окомкования отбирались пробы массой 800±1 и 800±11 г для проведения гранулометрического отсева. Пробы подвергались автоматическому отсеиванию на вибрационном ситовом грохоте «Анализетте 3» на ситах 6,3; 5,0; 3,15; 2,5; 1,6 мм. Время отсева – 5 мин., амплитуда движения – 1,5. Материал каждой фракции после отсева (более 6,3 мм; от 6,3 до 5 мм; от 5 до 3,15 мм; от 3,15 до 2,5 мм; от 2,5 до 1,6 мм; менее 1,6 мм). Результаты взвешивания каждой фракции представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Гранулометрический состав шихты

Гранулометрический состав влажной шихты					
		База	3% НКШ	5% НКШ	7% НКШ
+5 мм	%	6,63	6,42	6,73	7,99
5-2,5 мм	%	26,81	27,85	28,94	31,02
2,5-1,6 мм	%	23,47	24,15	21,62	21,44
-1,6 мм	%	43,09	41,58	42,71	39,56
Средний диаметр гранул ( $d_{cp}$ )	мм	2,27	2,30	2,32	2,45
Гранулометрический состав сухой шихты					
+5 мм	%	4,3	4,6	4,4	5,1
5-2,5 мм	%	17,3	20,4	19,8	22,4
2,5-1,6 мм	%	16,2	16,1	15,0	17,2
-1,6 мм	%	62,2	58,9	60,9	55,2

Средний диаметр гранул (dcp)	мм	1,76	1,87	1,82	1,98
------------------------------	----	------	------	------	------

#### 4.2. Изучение влияния добавки низкощелочного красного шлама на состав и структуру окомкованной агломерационной шихты

Смешивание и окомкование аглошихты во вращающемся барабане или чаше является одним из основных технологических процессов, в результате которого влажный и сыпучий материал превращается в макро- и микроструктурную композицию агломерационной шихты, определяющую глубину взаимодействия компонентов шихты и направление минералообразования при ее спекании.

Анализируя данные таблицы 4.3, можно сделать вывод, что результаты анализа отсева свидетельствуют об увеличении количества крупных фракций (+5) и (5-2,5) мм и уменьшении суммарного количества двух мелких фракций (2,5-1,6) и (-1,6), что является следствием высокой комкуемости шихты. Это же подтверждает возросший средний диаметр гранул от 2,3 до 2,5 мм.

В работе был проведен подробный анализ окомкованной шихты, который преследовал цель установления влияния добавок низкощелочного красного шлама на состав отдельных структурообразующих компонентов шихты: ядра, наката и мелких фракций шихты. С этой целью из сырой гранулированной шихты вручную отбирались крупные гранулы и отдельно неокомкованная часть шихты. Затем гранулы последовательно разделялись на центры окомкования – ядра и накаты на них. Неокомкованная фракция шихты рассеивалась на две фракции (2-3) и (-1,6) мм. Для каждой из выделенных фракций производился химический анализ на основные расплавообразующие компоненты аглошихты.

В результате проведенного исследования установлено, что химические составы различных фракций (ядра, накатов и неокомкованной части) базовой шихты без добавок НКШ и трех серий шихт с 3, 5 и 7% шламов свидетельствуют о структурной и химической эволюции промышленной шихты Череповецкого металлургического комбината при добавках в ее состав НКШ (таблица 4.4). Так установлено, что ядра окомкованной базовой шихты содержат 52,4% (масс.) Fe, имеют основность близкую к единице. Для ядер характерно повышенное содержание в их составе оксида алюминия до 2,7%.

Предположительно, что в составе ядер присутствуют обломки крупных рудных фракции содержащих  $Al_2O_3$ . Это могут быть составляющие концентратов руд Ковдора или Яковлевского месторождений, в составе которых количество  $Al_2O_3$  практически достигает двух и трех процентов (таблица 4.1).

Таблица 4.4 – Химический состав аглошихты с различным количеством НКШ

Агломерат	Фракция	Массовые, %						
		Fe	CaO	SiO <sub>2</sub>	CaO/SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	TiO <sub>2</sub>
База	ядро	52.4	9.4	9.0	1.0	2.7	2.3	0.2
	накат	56.4	5.1	7.6	0.7	1.2	2.7	0.4
	2-3мм	54.0	9.4	7.5	1.3	1.2	2.4	0.3
	-2 мм	51.9	9.5	10.3	0.9	1.4	2.8	0.3
3% НКШ	ядро	54.6	5.3	10.4	0.5	3.6	1.7	0.2
	накат	56.1	4.8	8.0	0.6	1.5	2.8	0.4
	2-3мм	53.3	9.3	7.7	1.2	1.7	2.3	0.3
	-2 мм	51.8	9.4	10.1	0.9	1.7	2.9	0.4
5% НКШ	ядро	53.3	7.7	8.9	0.9	2.8	2.8	0.3
	накат	55.6	5.3	8.9	0.6	1.7	2.8	0.5
	2-3мм	53.3	8.3	8.4	0.9	1.8	2.5	0.3
	-2 мм	51.3	9.6	10.0	0.9	1.9	2.8	0.4
7% НКШ	ядро	55.5	6.6	8.4	0.8	2.5	1.9	0.2
	накат	54.9	5.3	9.2	0.6	1.7	2.8	0.4
	2-3мм	53.4	7.5	9.2	0.8	1.9	2.6	0.4
	-2 мм	51.5	9.4	9.9	0.9	1.9	2.8	0.4

Накаты, плотно прилегающие к поверхности ядер окомкованной базовой шихты, представляют собой мельчайшую рудную фракцию с самым высоким содержанием железа – 56,4 %. В накатах наблюдается пониженное количество расплавообразующих компонентов шихты, его основность (CaO/SiO<sub>2</sub>) значительно меньше основности ядер и составляет 0,6-0,7 ед. Обращает внимание низкое содержание в накатах Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1,2-1,7%). Это количество оксида алюминия, по-видимому, отвечает среднему его содержанию в железорудном концентрате, в составе которого практически в равных количествах присутствует железистые кварциты, не содержащие в своем составе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Оленегорского месторождения и железистые кварциты Яковлевского месторождения с 2,9% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. По данным химического анализа в составе Ковдорского концентрата содержание оксида алюминия составляет порядка 2%, в то время как в природных рудах количество Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> колеблется от 2,8 до 5,5% [90].

Направление минералообразования в процессе спекания агломератов во многом зависит от содержания в их составе железа и величины основности шихты. В базовой шихте расплавообразующими являются две неокомкованные фракции имеющие разный состав: средняя (2-3 мм) высокожелезистая (54,0% Fe) имеет высокую основность (1,3 ед), а для преобладающей в составе гранулированной шихты фракции (-2 мм) характерно низкое содержание железа (51,9%) и более низкая основность (0,9 ед). В обеих неокомкованных фракциях наблюдается одинаковое содержание оксида алюминия, отвечающее его количеству в железорудной составляющей базовой шихты.

При добавке в промышленную шихту 3% низкощелочного красного шлама закономерности состава всех составляющих гранулированной шихты изменяются незначительно. В составе ядра

отмечено высокое содержание оксида алюминия. В накате железа больше, а оксида алюминия меньше, чем в ядре. Так же сохраняется зависимости содержания железа и основности в обеих фракциях неокомкованной шихты (таблица 4.4).

Если при добавке к промышленной шихте 3% низкощелочного красного шлама, закономерности распределения компонентов между структурными составляющими шихты изменились незначительно, то с увеличением низкощелочного красного шлама до 5 и 7% прослеживается выравнивание состава каждой из фракций, особенно в неокомкованных ее частях. Обращает внимание возросшее по сравнению с базой количество железа в ядрах гранул при добавках НКШ. Во всех шихтах с добавками НКШ в накатах сохраняется высокое содержание железа и, в отличии от состава мелких фракций, низкая основность. В двух мелких фракциях содержание железа различно, во фракции (2-3 мм) больше, чем во фракции (-2мм) при практически одинаковой в обеих фракциях основности близкой к единице. Все перечисленное, и возросшее количество железа в ядрах гранул шихт с добавками НКШ и выравнивание состава мелких фракций свидетельствует о комкующей роли добавок НКШ. Об этом же свидетельствует увеличение среднего диаметра гранул от 2,3 мм для базовой шихты до 2,5 мм – шихты с добавкой 7% НКШ при расसेве мокрой окомкованной шихты (таблица 4.3).

При добавке в промышленную шихту НКШ содержание оксида алюминия в составе мелких фракций возрастает в среднем на 0,5 %, что с определенным допущением подтверждает вхождение в состав мелких фракций базовой шихты добавки НКШ, в химическом составе которого количество  $Al_2O_3$  достигает 10,8 %. В окислительно-восстановительных условиях процесса спекания увеличение  $Al_2O_3$  в реакционно-способной части шихты агломератов оказывает определенное влияние на направление минералообразования связок рудных зерен.

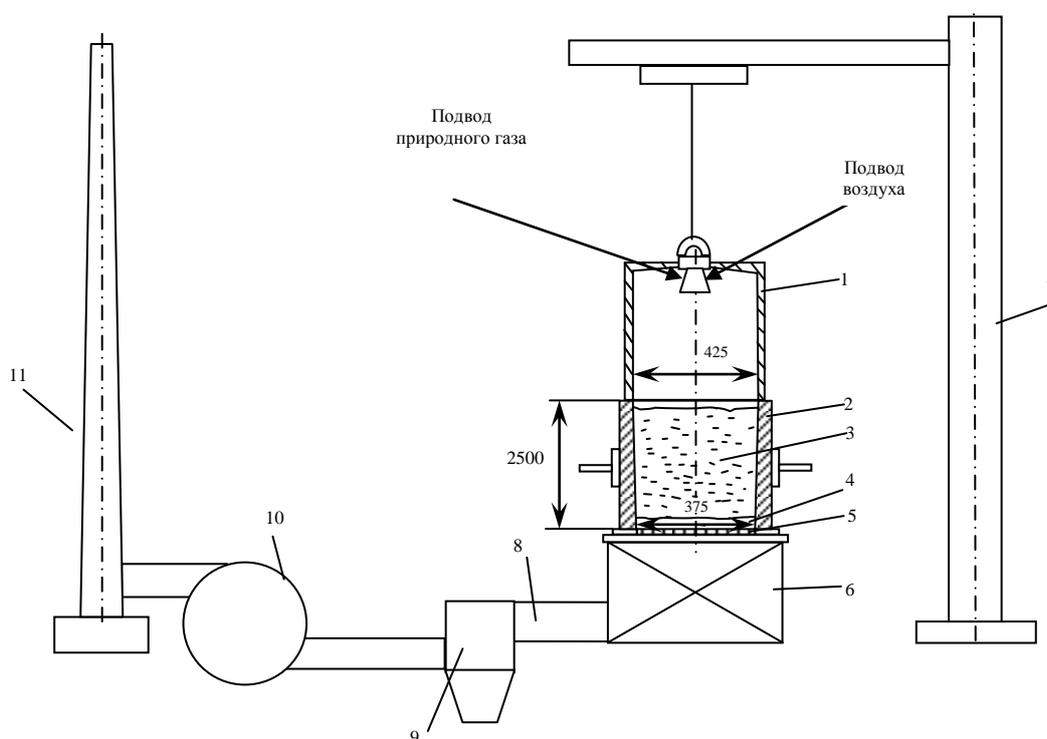
Наличие большого количества оксида магния (до 2,8%) во всех фракциях гранулированной шихты, включая базовую, предположительно, может быть объяснено особенностями минерального состава и микроструктуры железных руд Ковдорского месторождения. По данным рентгеноспектрального и электронно-микроскопических методов исследования, количество MgO в матрице кристаллов магнетита составляет 3,5-4,5 масс %, при том, что в разных типах руд Ковдорского месторождения количество MgO колеблется от 9,0 до 17,0 масс %.

#### 4.3 Спекание агломерационной шихты основностью 1,2

После грануляция окомкованная шихта загружалась на колосниковую решетку агломерационной установки чашевого типа, схема которой приведена на рисунке 4.1.

Разогрев горна аглочаши производился заблаговременно. После заполнения чаши окомкованной шихтой устанавливаются три термпары с маркировкой «верх», «середина», «низ»

в соответствующие гнезда на боковой поверхности аглочаши, обеспечивающие измерение температуры кожуха аглочаши в трех точках по высоте слоя. На поверхности аглочаши между двумя специальными металлическими пластинами устанавливается термопара (типа Pt10) для измерения фактической температуры зажигания шихты. После зажигания шихты в течение 90 с горн автоматически перемещается в верхнее положение над аглочащей. Подача на горн газа автоматически прекращается и в течение 90 с осуществляется продувка горелки воздухом. Продувка воздухом завершалась автоматически. Параметры работы горна представлены в таблице 4.5.



1 – зажигательный горн; 2 – аглочаща; 3 – слой шихты; 4 – слой постели; 5 – колосниковая решетка; 6 – вакуум-камера; 7 – поворотный консольный кран; 8 – коллектор; 9 – циклон; 10 – эксгаустер; 11 – дымовая труба

Рисунок 4.1 – Схема агломерационной чашевой установки ЦИС АГП ЧерМК ОАО “Северсталь”

Таблица 4.5 – Параметры работы горна в ходе проведения экспериментов

Параметры горна	База	3 % НКШ	5% НКШ	7% НКШ
Ср.расход газа при нагреве, н <sup>3</sup> /ч	15,42	16,02	16,27	15,52
Ср.расход воздуха при нагреве, н <sup>3</sup> /ч	211	219,79	222,47	212,31
Ср.расход воздуха при продувке, н <sup>3</sup> /ч	279	284,16	285,59	275,43
Ср.темп.в горне при нагреве, °С	1 206	1206	1204	1199

Ср.темп.в горне при продувке, °С	838	842,18	846,27	841,61
Ср.темп.на поверхности чаши при нагреве, С	711	731,89	905,50	709,33

Окончание процесса спекания определялось по температуре отходящих газов в коллекторе. Момент, отвечающий наибольшей температуре газов, является концом процесса спекания.

По окончании процесса спекания и охлаждения спека извлекались термопары из гнезд на боковой поверхности аглочаши и она снималась с помощью кран-балки с основания, под которым расположена вакуум-камера. Спек выгружался из чаши в специальный поддон для охлаждения. Кантуя поддон с агломератом с помощью кран-балки, весь полученный спек загружали в барабан-стабилизатор. По методике барабан вращается 5 раз, затем раздробленный спек выгружался обратно на поддон рассеивался на электромеханическом встряхивателе экранных сит через сита с размером ячеек 40, 25, 16, 10 и 5 мм. Материал каждой фракции взвешивался (более 40 мм; от 25 до 40 мм; от 16 до 25 мм; от 10 до 16 мм; от 5 до 10 мм; менее 5 мм), и рассчитывался процент каждой фракции. Данные по рассеву представлены в таблицах 4.6-4.9.

Таблица 4.6 – Результаты гранулометрического отсева базового агломерата и с добавками НКШ после стабилизации в барабане

Фракция, мм	Агломерат							
	База		3% НКШ		5% НКШ		7% НКШ	
	масса, кг	%						
+40	12,8	33,8	9,9	32,9	10,6	33,7	12,8	33,8
40-25	21,0		23,0		23,0		21,0	
25-16	17,6	33,4	17,8	32,9	17,8	33,8	17,6	33,4
16-10	15,8		15,1		16,0		15,8	
10-5	16,1	32,8	16,5	34,2	15,6	32,6	16,1	32,8
-5	16,8		17,7		17,0		16,8	

Объединенная проба для определения металлургических свойств формировалась путем отбора материала в металлическую емкость с крышкой от двух фракций (от 16 до 25 мм, от 10 до 16 мм) пропорционально их доле в суммарной массе этих фракций. Масса объединенной пробы составляет 5 кг. Пробу для испытания в барабане по ГОСТ 15137-77 формировали путем отбора материала от трех фракций (от 25 до 40 мм, от 16 до 25 мм, от 10 до 16 мм) пропорционально их доле в суммарной массе этих фракций.

Загрузив пробу в барабан, его закрывали герметичным люком, после чего барабан, подключенный к автоматике совершал 200 оборотов. После испытания весь материал выгружался на поддон и подвергался рассеву на ситах 5,0 и 0,5 мм. Затем каждая из фракций взвешивалась и считалась прочностью и истираемостью готовой продукции. Результаты ссева и показатели прочности представлены в таблице 4.8.

Таблица 4.7 – Механические свойства агломерата с добавками НКШ, % (по массе)

Фракция, мм	Агломерат			
	Базовый	3% НКШ	5% НКШ	7% НКШ
+ 5	70,7	70,4	69,7	70,0
– 0,5	6,3	5,9	6,4	6,7

Охлаждение агломерата производилось при разряжении 80 мБар до температуры спека 150 °С. Технологические параметры спекания приведены в таблице 4.6.

Таблица 4.8 – Основные технологические параметры опытных спеканий

Параметры спекания	База	3% КШ	5%КШ	7% КШ
Влажность факт, %	5,9	6,2	6,2	6,1
Сш, %	3,4	3,4	3,4	3,4
Высота спекаемого слоя Н, мм	360	360	360	360
Продолжительность спекания тспек, мин	0:31:23	0:30:16	0:30:29	0:29:23
Величина усадки аглоспека h, мм	20,1	19,0	20,0	20,9
Скорость спекания ω, мм/мин	11,47	11,89	11,80	12,25
Выход годного, %	82,17	82,16	83,04	83,25
Удельная произв. по годному, т/м <sup>2</sup> час	1,198	1,245	1,244	1,305
Удельная произв. по годному, отн. %	-	3,9	3,8	8,9

Отбор проб на химический анализ производился пропорционально массовой доле фракций после обработки спека из агломерата, прошедшего испытание в барабане (крупностью более 5 мм, от 0,5 до 5 мм и менее 0,5 мм) с добавлением второй части пробы, не пошедшей на испытание в барабане (крупностью более 40 мм, от 5 до 10 мм).

Результаты химического анализа агломерата представлены в таблице 4.9.

Таблица 4.9 – Химический анализ агломерата с добавками НКШ, % (по массе)

Агломерат	Fe <sub>общ</sub>	FeO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	S	P
Базовый	58,4	10,7	5,9	1,1	8,0	2,6	0,3	0,01	0,04
3% НКШ	58,1	10,8	6,2	1,3	8,0	2,5	0,3	0,01	0,04
5% НКШ	58,2	10,3	6,4	1,4	7,7	2,5	0,4	0,01	0,04
7% НКШ	58,4	9,9	6,2	1,4	7,5	2,6	0,4	0,01	0,04

#### 4.3.1 Изучение фазового состава и структурных особенностей агломератов основности 1,2 с добавками низкощелочного красного шлама

Для выявления причин стабильного сохранения показателей прочности агломератов ОАО «Северсталь» после испытаний в барабане по ГОСТ-15137-77 были подготовлены шлифы из агломератов, отобранных из нижней части и пирога и изучен их минералогический состав.

Микроструктурный анализ показал, что образцы базовой серии имеют одинаковый фазовый состав и микроструктуру. Это двухфазные агломераты, состоящие из зерен магнетита упрочненных стеклофазой. По данным рентгена-спектрального микроанализа в стеклофазе обнаружено три основных оксида: кальция, кремния и железа. По соотношению компонентов состав стеклофазы близок к составу оливинной фазы, но реально представляет застывший железосиликатной расплав нестехиометрического состава. При увеличении добавки НКШ до пяти процентов в агломератах сохраняется прежняя структура зерен магнетита упрочненных стеклофазой. В ее составе остается тоже самое соотношение оксидов кальция и кремния, низкое содержание оксида железа. Связки агломератов базы, с трех и пятью процентами добавок НКШ являются закаленными при охлаждении железосиликатными расплавами по составу близкими к оливинной фазе. И только в образце с добавлением 7% НКШ из стекла выкристаллизовывалась фаза, которая при расчете близка к мелилитовой фазе. Итак, можно сказать, что во всех образцах была диагностирована хрупкая стекляннная связка и даже в агломерате с добавкой 7% НКШ мелилит не являлся носителем прочности, поскольку весь его объем погружен в массу застывшей стеклофазы (рисунок 4.2).

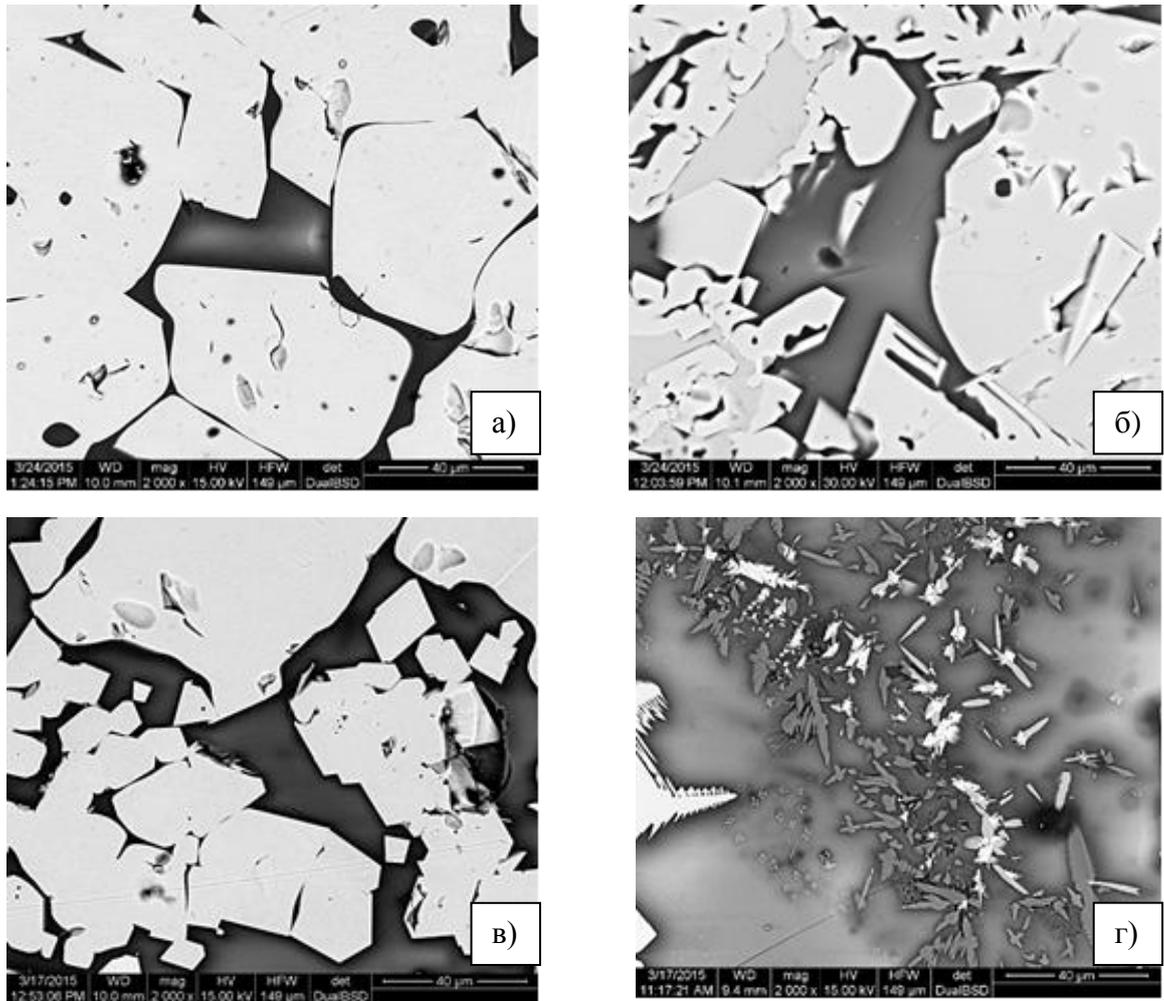


Рисунок 4.2 – Микроструктура агломерата с добавлением НКШ.

а) базовый агломерат, б) 3% НКШ, в) 5% НКШ, г) 7% НКШ.

Белое – зерна магнетита, темно-серое – силикатная связка, светло-серое – дендриты мелилита, x2000

#### 4.3.2 Изучение металлургических свойств агломерата с добавками низкощелочного красного шлама

Для более глубокого исследования свойств полученного агломерата, на базе кафедральной лаборатории ЭРПТ были проведены дополнительные испытания, включающие в себя Мессбауэровскую спектроскопию, исследование металлургических свойств агломерата, таких как восстановимость и размягчаемость. Результаты, полученные в ходе этих испытаний представлены на рисунках 4.3–4.5 и в таблице 4.10.

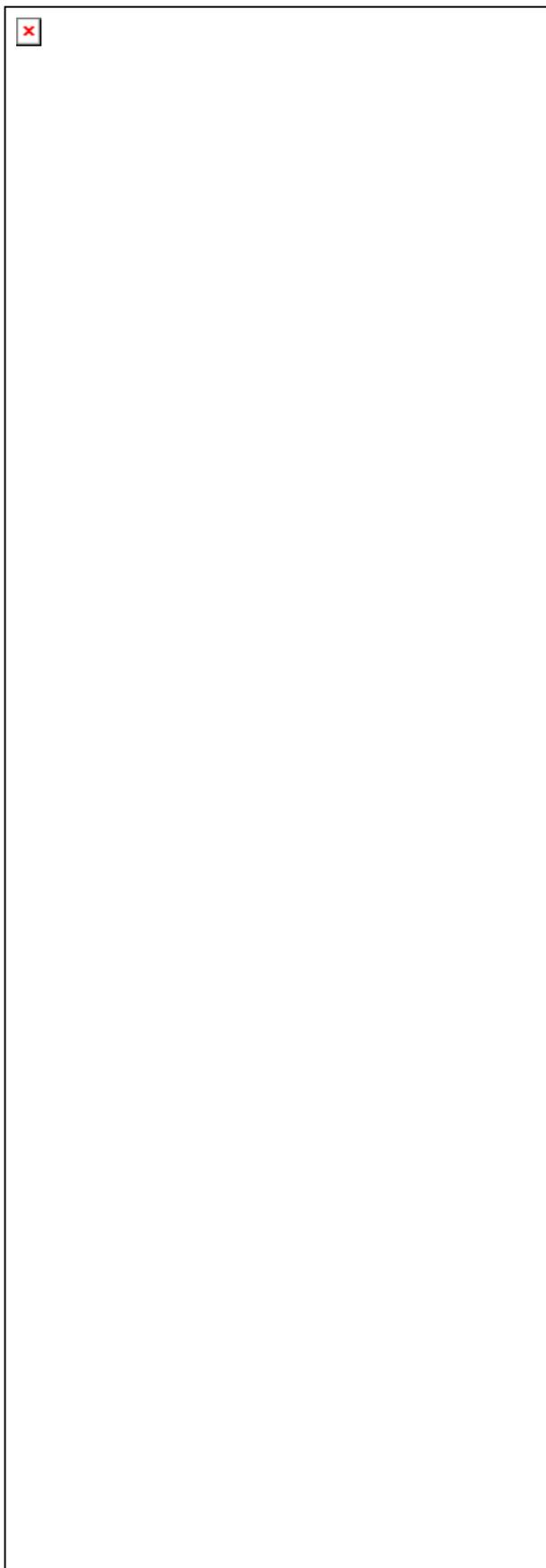


Рисунок 4.3 – Мессбаэровские спектры агломератов а) базового, б) с добавкой 3% НКШ, в) с добавкой 5% НКШ, г) с добавкой 7% НКШ

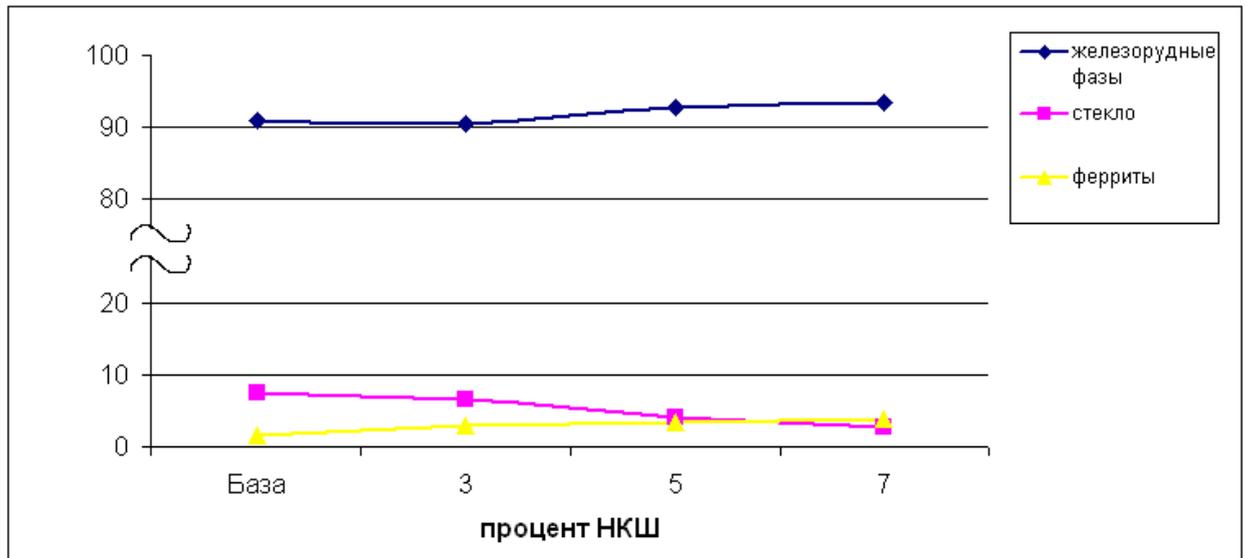


Рисунок 4.4 – Содержание железа в основных фазовых составляющих агломерата по данным Мессбауэровской спектроскопии, %

Таблица 4.10 – Металлургические свойства агломерата

Показатели прочности при восстановлении ИСО 13930		База	3% НКШ	5% НКШ	7% НКШ
LTD <sup>*</sup> <sub>+6,3</sub>	%	20,77	21,08	15,71	15,99
LTD <sub>-3,15</sub>	%	44,44	43,64	48,99	50,20
LTD <sub>-0,5</sub>	%	13,87	13,24	16,47	16,19
Показатели восстановимости ИСО 7215					
Rf <sup>**</sup>	%	59,30	52,06	42,69	44,05

<sup>\*</sup>LTD – показатель прочности агломерат после восстановления, <sup>\*\*</sup>Rf – конечная степень восстановления

Анализ данных кривых размягчения (рисунок 4.5) показал, что интервал размягчения агломератов с добавками НШ сдвигается в высокотемпературную область по сравнению с данными для базового агломерата, для которого интервал размягчения лежит в диапазоне температур 950÷1070 °С, когда как для агломерата с 3% НКШ температурный интервал размягчения – 1050÷1200 °С, а для агломерата с 5% НКШ - 1050÷1100 °С.

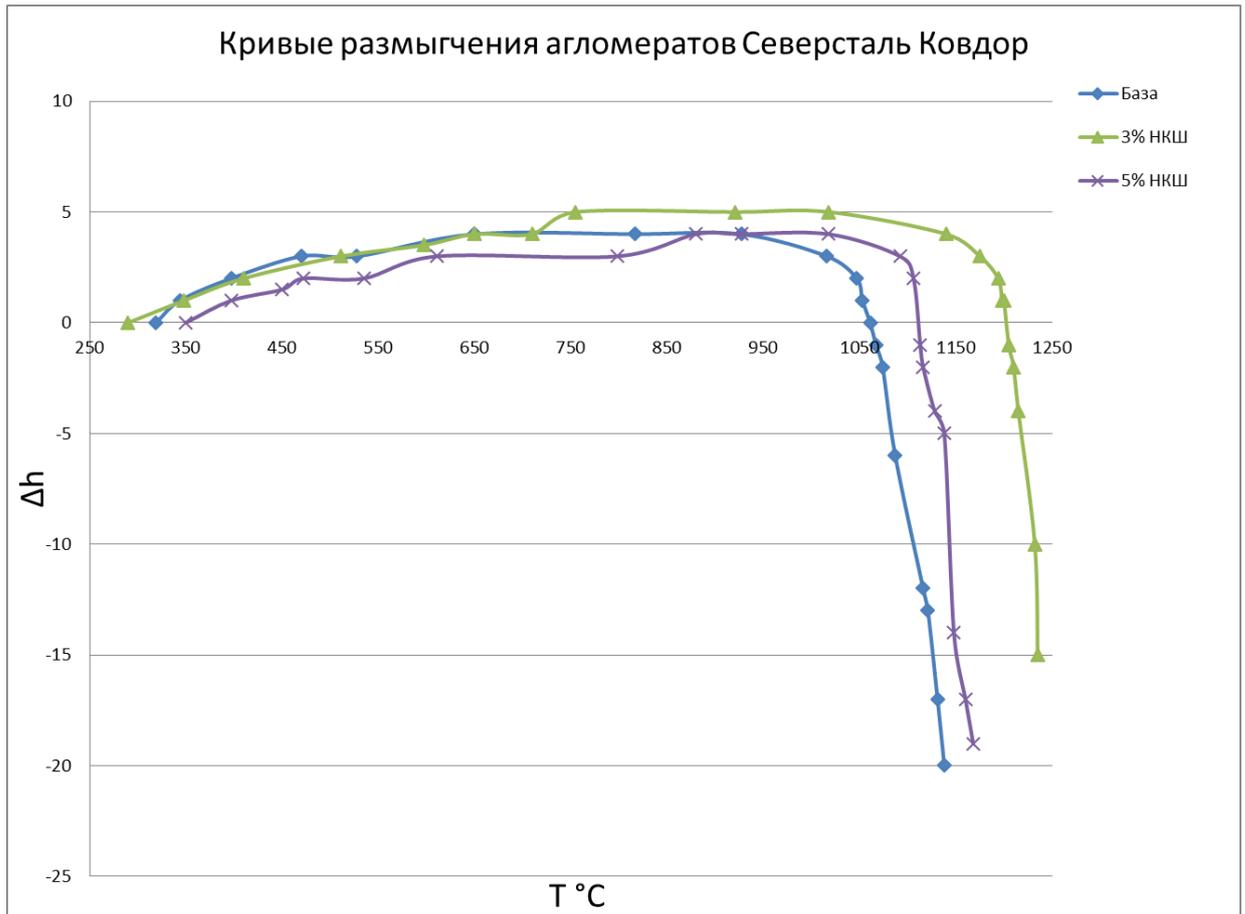


Рисунок 4.5 – Кривые размягчения агломерата ОАО «Северсталь» в восстановительных условиях

#### 4.4 Спекание агломерационной шихты основностью 1,6

Вторая серия лабораторных спеканий, также проводилась в «Центре исследования сырья» ОАО «Северсталь». Во второй серии уровень основности поддерживался равным 1,6. Этого добивались с помощью увеличения количества извести. Другие параметры окомкования и спекания остались аналогичными, как и в предыдущей серии испытаний.

Основные параметры опытных спеканий агломерата основности 1,6 приведены в таблице 4.11.

Таблица 4.11 – Основные технологические параметры опытных спеканий

Параметры спекания	Процент добавки НКШ		
	База	1%	7%
Влажность факт, %	5,8	5,9	5,8
Сш, %	3,4	3,4	3,4
Высота спекаемого слоя Н, мм	360	360	360

Продолжительность спекания $\tau_{\text{спек}}$ , мин	30:24	30:42	28:39
Величина усадки аглоспека, %	16,9	17,4	19,1
Скорость спекания $\omega$ , мм/мин	11,84	11,73	12,57
Выход годного, %	82,40	83,79	83,99
Удельная произв. по годному, т/м <sup>2</sup> час	1,197	1,203	1,347
Удельная произв. по годному, отн. %	-	0,5	12,5

Пробу на испытания в барабане по ГОСТ 15137-77 формировали путем отбора материала от трех фракций (-40+25; -25+16; -16+10) пропорционально их доле в суммарной массе этих фракций. Результаты проведенных испытаний агломерата на холодную прочность представлены в таблице 4.12.

Таблица 4.12 – Прочность агломерата основностью 1,6 с добавками НКШ

Показатель	Тип агломерата		
	База	1% НКШ	7% НКШ
Прочность, %	68,68	68,88	70,14
Истираемость, %	4,65	4,45	4,81

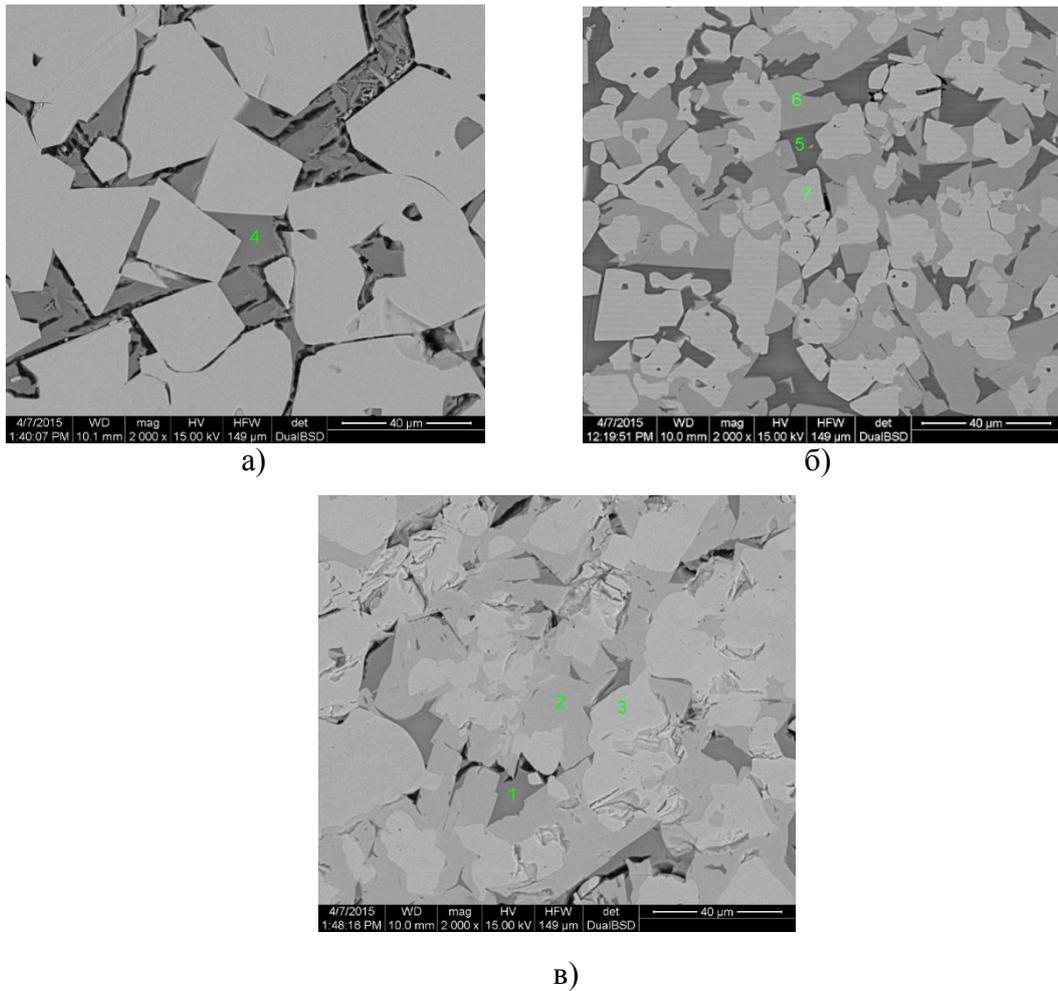
Результаты химического анализа агломерата представлены в таблице 4.13.

Таблица 4.13 – Химический анализ агломерата с добавками НКШ, % (по массе)

Агломерат	Fe <sub>общ</sub>	FeO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	S	P
Базовый	57,10	14,0	5,7	1,05	9,54	2,05	0,23	0,009	0,031
1 % НКШ	56,70	13,6	5,86	1,12	9,51	1,94	0,25	0,009	0,034
7 % НКШ	56,4	11,0	5,87	1,54	10,19	2,4	0,40	0,016	0,041

#### 4.4.1 Изучение фазового состава и структурных особенностей агломератов основности 1,6 с добавками низкощелочного красного шлама

Анализ микроструктуры агломератов, отобранных из нижней части аглопирога, показал, что базовый агломерат представляет собой двухфазную систему, состоящую из магнетита и силикатной связки, но уже с добавлением 1% НКШ в агломератах начинает появляться третья фаза – ферритная. А в агломератах с добавкой 7% НКШ основным типом связки становится ферритная связка (рисунок 4.6).



а) базовый агломерат, б) агломерат с 1% НКШ в) агломерат с 7% НКШ

Рисунок 4.6 – Изображение микроструктуры агломерата

Белое – зерна магнетита, темно-серое – силикатная связка, светло-серое – ферритная связка, x2000

Для изучения состава связки спеченных агломератов использовался растровый электронный микроскоп Quanta 200 (FEI). Внешний вид и принципиальная схема прибора показаны на рисунках 4.7-4.8 соответственно.



Рисунок 4.7 – Внешний вид РЭМ Quanta 200 (FEI)

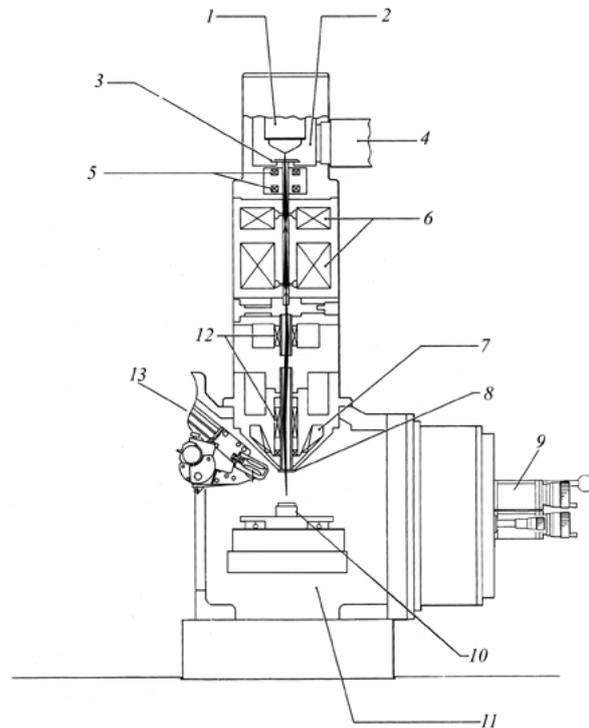


Рисунок 4.8 – Общая схема растрового электронного микроскопа:

1 - электронная пушка; 2 - камера электронной пушки; 3 - анод; 4 - вакуумная магистраль; 5 - юстировочные катушки; 6 - конденсорные линзы; 7 - объективная линза; 8 - детектор упругоотраженных электронов; 9 - система позиционирования образцов; 10 - держатель образцов; 11 - основная вакуумная камера; 12 - сканирующие катушки; 13 - рентгеновский спектрометр.

Основные параметры работы микроскопа, применяемые во время съемки образцов:

- спот 7,
- напряжение 15 кВт,
- ток 1-10 нА,
- постоянное время 12,8 мкрс,
- время съемки 100 с.

Анализ проводился при условии создания в камере низкого вакуума порядка 380 млТорр. Замер состава основных минеральных фаз (таблица 4.13) с помощью рентгеноспектрального микронзондового анализа показал, что по мере увеличения доли НКШ в составе силикатной связки наблюдается снижение содержания оксида железа, это объясняется увеличением количества ферритной фазы.

Таблица 4.13 – Химический состав связки агломератов

Точка замера	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MgO	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
База Точка 4*	0,29	0,31	3,23	0,82	0,75	31,33	31,96	31,32
1 % НКШ Точка 5*	0,28	0,37	1,65	0,72	0,27	36,94	33,01	26,74
1 % НКШ Точка 6**	0,08	0	2,76	0,13	0,52	14,48	8,90	73,13
7 % НКШ Точка 1*	0,52	0,41	2,42	1,43	0,93	32,23	40,83	21,23
7 % НКШ Точка 2**	0	0	2,48	0,64	0,63	13,71	7,68	74,86

\* – силикатная связка, \*\* – ферритная связка.

Рост доли железа в ферритной фазе агломератов с добавками 7% НКШ подтвердила и Мессбауэровская спектроскопия (рисунок 4.9). Аналогично эксперименту с добавлением 1% НКШ ферриты имеют пластинчатую форму. Исследование состава этих фаз позволило установить, что во всех образцах агломератов второй серии связка представлена низкожелезистым стеклом и полукальциевым ферритом, тогда как в опытных агломератах «Уральской Стали» при добавке 7% НКШ низкожелезистое стекло отсутствовало. По данным [93] именно недостаток железа в железосиликатном расплаве затормаживает процесс ферритообразования, который начинается на промышленных агломератах при основности больше 2,0.

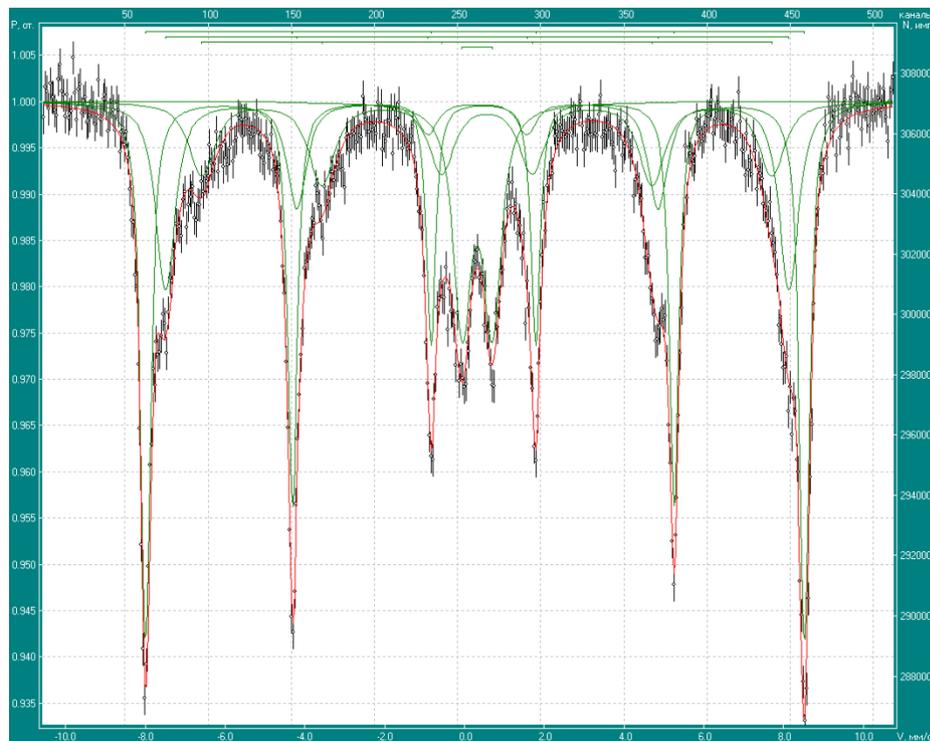


Рисунок 4.9 – Изображение Мессбауэровского спектра агломерата основностью 1,6 с добавкой 7% НКШ

По результатам проведенных испытаний установлено влияние низкощелочного красного шлама на минералогические особенности спеченного агломерата, состоящего из руд железистых кварцитов Оленегорского месторождения и магматических руд Ковдора. При уровне основности порядка 1,6 низкощелочной красный шлам способствовал интенсификации процесса агломерации. Увеличение уровня механической прочности объясняется изменением направлением минералообразования, а именно сменой оливиновой связки на более прочную ферритную.

#### 4.5 Выводы по главе

1. В результате проведенных исследований на примере агломерационной шихты ОАО «Северсталь» показано влияние низкощелочного красного шлама на состав, макро- и микроструктурные особенности окомкованной аглошихты. При исследовании установлено главное свойство низкощелочного красного шлама – его комкуемость. О высокой комкуемости дисперсных шламов при расसेве сырой гранулированной шихты свидетельствует рост количества крупных фракций и уменьшение мелких фракций при увеличении среднего размера диаметра гранул.

2. Низкощелочной красный шлам имеет в своем составе важное для металлургического сырья сочетание высокой основности с большим содержанием оксидов железа и алюминия, определяющих в процессе последующего спекания шихты направление минералообразования связок рудных зерен. Экспериментально установлено, что по сравнению с базовой шихтой в мелких фракциях шихт с добавками НКШ выравниваются показатели основности.

3. Установлено влияние низкощелочного красного шлама на минералогические особенности спеченного агломерата, состоящего из руд железистых кварцитов Оленегорского месторождения и магматических руд Ковдора. При уровне основности порядка 1,6 низкощелочной красный шлам способствовал интенсификации процесса агломерации. В случае добавки к промышленной шихте НКШ в количестве 7% время спекания сокращалось на 6,1% (отн.), увеличивались производительность по годному на 12,5% (отн.), а также прочность готового агломерата на 1,4% (абс.). Увеличение уровня механической прочности объясняется изменением направлением минералообразования, а именно сменой оливиновой связки на более прочную ферритную.

## 5 Основные научные и практические результаты диссертационной работы

Настоящая работа посвящена исследованию влияния добавок красного шлама на фазовый состав и прочностные свойства высокоофлюсованных агломератов. По результатам проведенных исследований:

1. Установлена особая роль низкощелочного красного шлама на стадии подготовки шихты к спеканию. При грануляции аглошихты с добавкой низкощелочного красного шлама, количество крупной фракции возрастает, а мелкой снижается, увеличение доли железа в накате гранул окомкованной шихты свидетельствует о комкующих свойствах красного шлама.

2. Показан механизм формирования связей при спекании агломератов с добавкой низкощелочного красного шлама. При спекании агломерата, нерудные компоненты НКШ целиком переходят в состав железосиликатного расплава, изменяя направление минералообразования связей – носителей прочности готовой продукции.

3. Установлена прямая зависимость между количеством добавки низкощелочного красного шлама и минеральным составом связей. С увеличением в составе шихты низкощелочного красного шлама, количество силикатных связей уменьшается, а носителем прочности агломерата становятся ферритные связки (для агломерационного цеха ОАО «Уральская Сталь»).

Для условий работы агломерационного цеха ОАО «Уральская Сталь» с целью интенсификации процесса спекания агломерата и придания ему повышенной прочности целесообразно вводить подготовленный измельченный низкощелочной красный шлам в количестве 5 % сверх основной массы шихты. Опытным путем показано, что в таком случае возможно получение агломерата с прочностью на 7,3% (абс.) превосходящей базовую прочность промышленного агломерата, в тоже время истираемость снижается на 1,1% (абс). Предварительное измельчение низкощелочного красного шлама возможно в щековых дробилках, установленных в корпусе измельчения известняка. Низкощелочной красный шлам целесообразно вводить в аглошихту из бункера УОШ в смеси со шламом УОШ, что обеспечит дополнительную гомогенизацию мелкодисперсного материала.

4. На примере агломерационной шихты, имеющей в своем составе железорудные концентраты различного генезиса, с добавками НКШ показано важное с металлургической точки зрения свойство низкощелочных красных шламов – их комкуемость, как на стадии отсева сырой гранулированной шихты, так и при исследовании химического состава каждого структурного составляющего окомкованного продукта (ядра, наката, мелких фракций). Полученные в настоящей работе данные об улучшении комкуемости шихты согласуются с установленными ранее результатами о комкующих свойствах бокситовых красных шламов [44,45,91].

5. Установлено влияние низкощелочного красного шлама на минералогические особенности спеченного агломерата, состоящего из руд железистых кварцитов Оленегорского месторождения и магматических руд Ковдора. При уровне основности порядка 1,6 низкощелочной красный шлак способствует интенсификации процесса агломерации. Увеличение уровня механической прочности объясняется изменением направления минералообразования, а именно сменой оливинной связки на более прочную ферритную. Установлено, что для условий работы агломерационного цеха ОАО «Северсталь» возможно получение более качественного агломерата по сравнению с базовым при условии ввода подготовленного измельченного низкощелочного красного шлама в количестве 7% при одновременном условии увеличения основности промышленного агломерата до 1,6. В этом случае возможно сократить время спекания на 6,1% (отн.), а также увеличить удельную производительность по годному на 12,5% (отн.), при увеличении прочности готового агломерата на 1,4% (абс.).

## Список использованной литературы

- 1 Коротич В. И. Теоретические основы окомкования железорудных материалов. – М.: Metallurgy, 1996, с. 150.
- 2 Базилевич С. В., Вегман Е. Ф. Агломерация. – М: Metallurgy, 1967, с. 368.
- 3 Коротич В. И. Агломерация рудных материалов. – Екатеринбург, 2003, с. 400
- 4 Парфенов А. М. Агломерация железных руд. – М.: Metallurgizdat, 1954, с. 311
- 5 Metallurgy чугуна. Вегман Е.Ф., Жеребин Б.Н., Похвиснев А.Н., Ю.С. Юсфин и др.– 3-изд., переработанное и дополненное. - М.: ИКЦ «Академкнига», 2004 - 774 с.
- 6 А.с. 767225 (СССР) способ производства железорудного агломерата. 1980
- 7 Вегман Е.Ф. Теория и технология агломерации. М.: Metallurgy, 1974. – 288 с.
- 8 Мохамед Эль Меншауй Хуссейн Шалаби Разработка методов интенсификации агломерационного процесса и совершенствование его топливного режима. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора техн. наук. М., 1991 г, 43 с.
- 9 Борискин И.К., Арыков Г.А., Пыриков А.Н. Интенсивная механическая обработка агломерата. Теория, оборудование, технология. М.: МИСиС, 1998, 248 с.
- 10 А.В. Смородинников, Д.Г. Хохлов, Г.И. Коморников, В.А. Козловский. Состояние и перспективы улучшения качества агломерата. Сборник докладов Всесоюзного совещания «Повышение качества и улучшение подготовки железорудного сырья для доменной плавки. Кривой Рог, 1971 г.
- 11 Пыриков А.Н., Близнюков А.С., Невраев В.П. Интенсификация процесса агломерации методом наддува. Тезисы докладов Всесоюзной научно-технической конференции. Теория и технология подготовки металлургического сырья к доменной плавки. Днепропетровск, 1985 г. с.184
- 12 Погов Г.Н., Михайлова Л.Ф., Хорюшин Н.Н. Использование твердого топлива шихты, как интенсификатора аглопроизводства. Тезисы докладов Всесоюзной научно-технической конференции. Теория и технология подготовки металлургического сырья к доменной плавки. Днепропетровск, 1985 г. с.183
- 13 Л. И. Савицкая Интенсификация агломерационного производства путем улучшения методов подготовки шихты. М.,1985 /Обзорная информация ин-т «Черметинформация», сер. Подготовка сырьевых материалов к металлургическому переделу и производство чугуна, вып.1, 33 с.
- 14 Савельев С.Г., Чижикова В.М. Связующие добавки в процессах окускования железорудного сырья. Обзорная информация института "Черметинформация", 1986, выпуск 1, 30 стр.
- 15 Савельев С.Г., Чижикова В.М. Применение извести при окусковании железорудного сырья.-Черная металлургия. Бюл. Ин-та «Черметинформация», 1986, выпуск 3, с.2-14

- 16 Розенгарт Ю.И., Федоров О.Г., Савельев С.Г. Об оптимальном содержании извести в аглошихте. – «Металлургия и коксохимия». Киев: Техника, 1984, вып. 84, с.11-16
- 17 Вегман Е.Ф. Интенсификация агломерационного производства. – М.: Машиностроение, 1995.-126 с.
- 18 А.с. 169130 СССР. Способ упрочнения агломерата. Т.Г. Ефименко, Д.А. Ковалев, С.П. Ефимов. // Открытия. Изобретения. 1965. № 6. 28с.
- 19 Е.Ф. Вегмен, А.Р. Жак, А.Н. Пыриков Патент № 2032751. Способ окускования железорудных материалов. 1995 г
- 20 Ранаивусон А. Х. Разработка технологии производства окускованного железорудного сырья с использованием легкоплавких смесей эвтектического состава с целью улучшения качества агломерата и окатышей. Автореферат диссертации на соискание к.т.н., 1992 г., 26 с.
- 21 Беседин А.А. «Повышение комплексности переработки бокситов за счет утилизации красного шлама в производстве портландцемента», диссертация на соискание степени к.т.н. С-Пб, 2014 г, 174 с.
- 22 Использование сточных вод коксохимического производства в агломерации. В.А. Питателев, Ю.С. Карабасов, В.М. Чижиков, С.В. Вандарьев и др. – Черная металлургия, Бюл. Ин-та «Черметинформация», 1982, №21, с.41
- 23 Карабасов Ю.С., Чижикова В.М, Вандарьев С.В. Окомкование агломерационных шихт с применением поверхностно-активных веществ. Сообщение 1. – Изв. ВУЗов. Черная металлургия, 1983, № 1, с.12-14
- 24 Карабасов Ю.С., Чижикова В.М, Вандарьев С.В. Окомкование агломерационных шихт с применением поверхностно-активных веществ. Сообщение 2. – Изв. ВУЗов. Черная металлургия, 1983, № 3, с. 21-24
- 25 Карабасов Ю.С., Чижикова В.М., Вандарьев С.В. О капиллярном взаимодействии в системе железорудный материал – вода. Изв. ВУЗов. Черная металлургия, 1983, № 11, с. 13-15
- 26 А.А. Кийк, А.А. Пономаренко, С.В. Маркова, И.В. Кормина. Опыт применения полимерных связующих в металлургическом производстве. Сталь. №7. 2013 г. с.10-13
- 27 Review on treatment and utilization of bauxite residues in China. Wanchao Liu, Jiakuan Yang, Bo Xiao. International Journal of Mineral Processing. Volume 93, Issues 3–4, 8 December 2009, Pages 220–231
- 28 Споршева Т.М. Физико-химические основы и разработка серноокислотного способа комплексной переработки красного шлама бокситов среднего Тимана: Дис. канд. техн. наук. – М., 1991.
- 29 Лайнер А.И., Еремин Н.И., Лайнер Ю.А. Производство глинозема. -М.: Металлургия, 1978.

- 30 Пашкевич Л.А., Бронева В.А., Краус И.П. Термография продуктов глиноземного производства. М. Metallurgia, 1983, с. 128.
- 31 Корнеев В. И., Сусс А. Г., Цеховой А. И. Красные шламы. Свойства, складирование, применение. – М.: Metallurgia, 1991, с. 194.
- 32 Thakur R.S., Sant B.R. Utilization of red mud.1.Analysis and utilization asraw material for absorbents, building-materials, catalysts and pollution problems.//J.Sci.Ind Res. 1983, 42(2), 87 – 108.
- 33 Критерии возможности переработки красных шламов как техногенного сырья / Ребрик И.И., Смола В.И., Утков В.А., Сизяков В.М. // Экология и промышленность России – 2000(ноябрь).– С.26–28.
- 34 Современное состояние и перспективы комплексной переработки красных шламов глиноземного производства зарубежом. М. ЦНИИ информации и технико-экономических исследований цветной металлургии. 1975, 40с.
- 35 Леонтьев Л.И., Ватолин Н.А., Шаврин С.В., Шумаков Н.С. Пирометаллургическая переработка комплексных руд. М. Metallurgia. 1997, 432 с.
- 36 Состояние, проблемы и направления использования красного шлама: Сб. докладов Международной научной конференции.-Николаев.-НГЗ.1999, 91с.
- 37 Klauber C., Grafe M., Power G. Bauxite residue issues: II. options for residue utilizftion.//Hydrometallurgy. 2011 June, v.108, h.11-32
- 38 Wanchao Liu, Jiakuan Yang, Bo Xiao. Review on treatment and utilization of bauxite residues in China//International Journal of Mineral Processing. 2009, v.93, p.220-231.
- 39 Утков В.А., Ватолин И.А., Кашин Б.В., Кондрашова П.С., Чуфаров Г.И. Упрочение агломерата красным шламом. «Сталь», 1974, №5.
- 40 Кашин В.В., Утков В.А., Кудинов Б.З., Коморников Г.И., Жуков А.Г., Климова Н.С. Применение красного шлама для спекания аглошихт в высоком слое. Бюллетень ЦНИИЧермет «Черная металлургия», 1974, № 18.
- 41 Вольфович Ю.П. Эффективность использования глиноземных красных шламов в аглошихте черной металлургии. «Цветные металлы», 1980, № 7.
- 42 Петров С.И. Использование глиноземного красного шлама для повышения качества железорудного агломерата. Автореферат на соискание ученой степени кандидата технических наук. Ленинград. 1983. 20 с.
- 43 Ильинков Д.В., Быткин В.Н., Утков ВА, Кунин Л.Е., Куценко В.Ф., Петров С.И. Утилизация красного шлама Днепровского алюминиевого завода. «Цветная металлургия». 1984, № 5.
- 44 Утков В.А. Высокоосновный агломерат. М.: Metallurgia.1977. 157 с.
- 45 Утков В.А., Леонтьев Л.И. Повышение прочности агломератов и окатышей при помощи бокситового красного шлама. Сталь, 2005, № 9, 2-4.

- 46 Утков В.А., Мешин В.В., Лапкин В.П., Тесля В.Г. Промышленные способы переработки красных шламов. В сб. «Состояние, проблемы и направления использования в народном хозяйстве красного шлама», г. Николаев, 1999.
- 47 Утков В.А., Иванов А.И., Быткин В.Н., Петров С.И., Николаев С.А., Тесля В.Г., Коробов В.И., Быков Л.В., Левченко В.И., Зотов А.В., Коваль В.А., Леонтьев Л.И. Основы теории и промышленной технологии эффективного применения красных шламов в черной металлургии. «Сборник научных докладов научно-технической конференции на Николаевском глиноземном заводе», г. Николаев, 2000.
- 48 Horvath G., Parlag G., Vargane S. Vorosiszap felhasználása nagyolvasztoi zsugorítva -nyeleguben. «Bányász. és kohász. Iepok Kohaszat». 1985, 118, № 10.
- 49 Зелеская СВ. Десульфурация в процессе агломерации и восстановительной плавки агломератов красного шлама. «Тр. по химии и хим. технологии», г. Горький, 1969, вып. 2 (23).
- 50 Иванов А.И. Исследование поведения щелочи при комплексной переработке красных шламов алюминиевых заводов. Автореф. дисс. на соиск. ученой степени канд. техн. наук. Уральский политехнический институт, Свердловск, 1964, 12 с.
- 51 Гагарина И.М., Мещерякова Н.И., Яковлев Л.С. Производство частично металлизированных окатышей из красных шламов (Реф. статьи из кн.: «Eng. and Minig I», 1971, у. 172, № 9. Бюлл. ЦИИН «Черная металлургия», 1972, № 19.
- 52 Можаренко Н.М, Носков В.А. Возможные направления использования красного шлама в металлургическом производстве. «Металлургия и горнорудная промышленность», 2001, № 2.
- 53 Можаренко Н.М, Параносенков А.А., Евглевский В.С. Шлакообразующая роль красных шламов. Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии.2004, № 9, 61-66.
- 54 Можаренко Н.М, Носков В.А, Нестеров А.С., Параносенков А.А., Якушев В.С., Негода В.И. Влияние красных шламов на металлургические свойства агломерата. Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии.2005, №10, 62-70.
- 55 Овчинников Н.А., Бугаев К.М., Дмитриев В.С., Хлапонин Н.С, Антипов В.М., Баланова Н.Г. Об утилизации красных шламов глиноземного производства технологиями агломерации доменного, глиноземного и цементного производства. «Сборник научных докладов научно-технической конференции на Николаевском глиноземном заводе», г. Николаев, 2000.
- 56 Утков В.А., Петров С.И., Куценко В.Ф., Кунин Л.Е. Исследование влияния красного шлама на свойства сырых окатышей. В сб. «Совершенствование технологии получения глинозема и повышения комплексности использования сырья». ВАМИ, 1980.
- 57 Журавлев Ф.М., Тарнавский М.А., Козин К.В., Утков В.А., Петров СИ. Особенности использования отхода глиноземного производства красного шлама при получении железорудных

окатышей. В сб. «Перспективы развития технологических процессов глиноземного производства». Л. ВАМИ, 1992.

58 Петров С.И., Утков В.А., Забокритская Н.М. Влияние связующих добавок на кинетику сушки и прочностные свойства железорудных гранул, в процессе их нагрева. «Журн. прикладной химии», 1981, № 8.

59 Бакумова Н.В., Варгина О.А. Использование красного шлама в шихте железорудных окатышей. Известия вузов. Черная металлургия. 1989, №7, 20-21

60 Бахтубаева С.С, Жандильдин Т.Б., Рахимов А.Р., Нурмаганбетов Х.Н. Влияние добавок красного шлама на прочность и температуру размягчения офлюсованных окатышей. «Сб.статей аспирантов и соискателей «Металлургия и обогащение». Алма-Ата, 1967, № 3.

61 Юкова А.И. Решение экологических проблем, связанных с производством глинозема. Экспресс-информация ЦИИНЦветмет экономики и информации. Серия 1У. 1982, № 9.

62 Гагарина И.М., Мещерякова Н.И., Яковлев Л.С. Производство частично металлизированных окатышей из красных шламов (Реф. статьи из кн.: «Eng. and Minig I», 1971, у. 172, № 9. Бюлл. ЦИИН «Черная металлургия», 1972, № 19.

63 Утков В.А., Леонтьев Л.И., Матяш В.Г., Киселев В.А., Николаев С.А., Петров С. И. Исследование процессов восстановления окускованного красного шлама. В сб. «Исследование новых процессов и аппаратов в производстве глинозема и попутных продуктов». Ленинград, ВАМИ, 1985.

64 Яковлев М.Г. Технология получения агломерата из отвальных красных шламов глиноземного производства. Автореферат на соискание ученой степени к.т.н. Санкт-Петербург, 2013 г., 20 с.

65 Григорьева Г.Д., Еремин Н.И. Исследование кинетики процесса взаимодействия гидроалюмосиликата натрия с известью в водной среде. Тр. ВАМИ «Производство глинозема», 1975, вып. 91.

66 Иванов А.И., Талько-Побыванец Ю.К. Регенерация щелочи из красных шламов. «Цветная металлургия», 1970, № 8.

67 Иванов А.И, Насекан Ю.П., Иванова Л.П. Пути кондиционирования красных шламов и их комплексной переработки. В сб. «Состояние, проблемы и направления использования в народном хозяйстве красного шлама» г. Николаев, 1999.

68 Утков В.А., Мешин В.В., Коваленко Е.П., Быткин В.В., Петров С.И., Соловьев Л.Б., Абросимов А.С, Коробов В.И., Курдюков А.А., Калачев В.А., Левченко В. И. Результаты проведенных промышленных испытаний по пиро- и гидрохимической переработке и использованию товарного красного шлама («факринта») в аглодоменном производстве черной

металлургии. В сб. «Состояние, проблемы и направления использования в народном хозяйстве красного шлама», г. Николаев, 1999.

69 Лайнер А.И., Коленкова М.А. Некоторые пути рационализации производства глинозема. Изв. ВУЗов «Цветная металлургия», 1958, № 3.

70 Берштейн В.А., Маценко Е.А. Возможность уменьшения химических потерь щелочи в производстве глинозема по способу Байера. «Цветные металлы», 1958, № 12.

71 Vordsl. Caustification of Sodium Aluminium Silicatis of the Bayer Alumina plant. «Proc. of the Res. Inst. For Non-Ferrous Metals» IX, Budapest Academia, 1971.

72 Solymar K., Orban M., Zoldi I., Baksa Gy. Method for reducing NaOH losses in the Hungarian alumina plants. «Trav. Com. Int. etude bauxite, alumina et alum» 1983, № 18.

73 Vogel F. Die Grundlagen der wirtschaftlicher verarbeitung von Rotschlamm. «Metall», VII, Bd. 3, 1949, № 13/14.

74 Calhoun W.A., Hill T.E. Metallurgical testing of Hawaiian ferruginous bauxites. «U. S. Bur. Mines. Rept. Invest», 1962, № 6003, 43 с.

75 Иохата Ахира Обработка красного шлама и его использование без загрязнения окружающей среды, 1977.

76 Григорьев Г.Д. Исследование технологии комплексной переработки высокожелезистого алюминиевого сырья. Автореф. дисс. на соиск. ученой степени канд. техн. наук. Всесоюзный алюминиево-магниевый институт, Ленинград, 1971, 23 с.

77 Иванов А.И., Талько-Побыванец Ю.К., Матяш В.Г., Леонтьев Л.И., Кудинов Б.З. К вопросу о комплексном использовании бокситов. Днепропетровский металлургический институт (Запорожский филиал и Институт металлургии Уральского научного центра АН СССР., Свердловск, 1974.

78 Иванов А. И., Талько-Побыванец Ю.К., Ушакова В.А., Лисогор А.П. Комплексная переработка красных шламов. «Цветная металлургия», 1972, № 10.

79 Григорьева Г.Д., Еремин Н.И., Фирфарова П.Б., Цеховольская Ф.И., Пашкевич Л.А. Исследование фазового состава продуктов взаимодействия гидроалюмосиликата натрия с оксидом кальция в водной среде. Изв. АН СССР «Неорганические материалы». 1972, № 8.

80 Григорьева Г.Д., Цеховольская Ф.И., Фирфанова И. Б., Еремин Н. И. Изучение химизма процесса регенерации щелочи из красных шламов. Тр. ВАМИ «Производство глинозема», 1975, вып. 91.

81 Baksa Gy., Valid F., Sitkee F., Zoldi I., Solymar K. Complex causticization an effective means for the reduction of NaOH losses in an alumina. «Light metals», 1987

82 Пустильник Г.Л., Нестерова Т.Е. Комплексная переработка бокситов и другого алюминийсодержащего сырья за рубежом. «ЦНИИцветмет», М, 1972, 78 с.

- 83 Об основных направлениях в науке и практике по повышению полноты и комплексности использования сырья и созданию безотходного производства. «Цветные металлы», 1982, № 5.
- 84 И.В. Глинская, В.Б. Горбунов, Г.С. Подгородецкий, А.Э. Теселкина. Аналитический контроль металлургического процесса переработки красного шлама. Известия вузов, черная металлургия. №9.-2013.
- 85 Петрография и минералогия железорудного сырья: учебное пособие для вузов. Малышева Т.Я., Долицкая О.А. – М.: МИСиС. 2004. – 424 с
- 86 Исследования фазовых превращений при агломерации железорудного сырья методом мессбауэровской спектроскопии. Коровушкин В.В., Малышева Т.Я., Мансурова Н.Р. (Тезисы в сборнике докладов V Конгресса обогатителей стран СНГ)
- 87 ЯГР-спектроскопия в практике геолого-минералогических работ. Коровушкин В.В. М.: АО «Геоинформмарк», 1993. - 39 с.
- 88 Рентгеноспектральный электроннозондовый микроанализ. Батырев В.А. М.: «Металлургия», 1982, 152 с.
- 89 Гайдукова В.С. Электронная микроскопия для решения практических геолого-минералогических задач. - М.: Недра, 1983. - 225 с.
- 90 Чернышева Л. В., Смелянская Г. А., Зайцева Г. М., Типоморфизм магнетита и его использование при поисках и оценке рудных месторождений. - М.: Недра, 1982. - 235 с.
- 91 Тациенко П.А., Утков В.А. О совместном использовании отвальных шламов цветной и черной металлургии// Металлург. 2008. № 11. С. 56-57
- 92 С. В. Кривенко, Анализ полидисперсности сыпучих материалов, Наукові праці ДонНТУ. Металургія. Випуск 11 (159), 2009 г, стр. 13-23
- 93 Малышева Т.Я., Павлов Р.М., Мансурова Н.Р. «Влияние природного рудообразования на минеральный состав и холодную прочность офлюсованных железорудных агломератов», Известия ВУЗов ЧМ, 2015 г.-Том 58. - №3. – с.180-185