

На правах рукописи

Халифа Ахмед Абделазим Элсайед Ибрагим Абду



**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ
ЖЕЛЕЗОРУДНОГО АГЛОМЕРАТА ПОВЫШЕННОЙ
ПРОЧНОСТИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТХОДОВ
ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА**

*Специальность 05.16.02 – Metallургия черных, цветных
и редких металлов*

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Санкт-Петербург – 2021

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет».

Научный руководитель
доктор технических наук, доцент

Бажин Владимир Юрьевич

Официальные оппоненты:

Логинова Ирина Викторовна

доктор технических наук, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина», кафедра металлургии цветных металлов, профессор;

Герасимов Андрей Михайлович

кандидат технических наук, Научно-производственная корпорация «Механобр-техника» (акционерное общество), старший научный сотрудник.

Ведущая организация - федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский национальный исследовательский технический университет», Иркутск.

Защита диссертации состоится 29 сентября 2021 года в 13:00 на заседании диссертационного совета ГУ 212.224.03 Горного университета по адресу: 199106, г. Санкт-Петербург, 21 линия, дом. 2, ауд. № 1171а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Горного университета и на сайте www.spmi.ru

Автореферат разослан 29 июля 2021 г.

УЧЕННЫЙ СЕКРЕТАРЬ
Диссертационного совета



БОДУЭН
Анна Ярославовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В последние годы в связи с уменьшением ресурсной базы и снижением общего содержания железа в руде, научные разработки направлены на вовлечение в металлургический процесс отходов производства. Наибольший интерес в качестве шихтового компонента для черной металлургии представляет агломерат из красного шлама (КШ). Проблемы переработки техногенных отходов красного шлама в качестве альтернативного сырья для плавки чугуна рассматриваются технологами, специалистами и учеными в течение нескольких десятилетий. Основными причинами, сдерживающими использование брикетов и агломератов из красного шлама, являются их низкая прочность и большое количество примесей в виде пылевидных фракций, негативно влияющих на доменную плавку. Главным показателем для реализации этого является содержание железа, которое доходит до 40-60%, и находится в основном в виде Fe_2O_3 . В соответствии с глобальными отчетными данными общее количество КШ в накопителях и полигонах в мире оценивается приблизительно 1,5 млрд. тонн. В России ежегодный прирост отходов глиноземного производства составляет в 6-8 млн. тонн сосредоточено в шламохранилищах (шламовых полях) в основном в Свердловской области, при общем их объеме 600 млн. тонн. Таким образом, шламы глиноземного производства в значительных количествах, могут рассматриваться, как источник основного шихтового материала для получения чугуна и стали, при этом решается экологическая проблема, за счет снижения объемов шламовых полей на производственных территориях алюминиевых предприятий. Некоторые полигоны и шламовые находятся в состоянии консервации более 50 лет, и при этом, под воздействием внешней среды и осадков изменяется их химический состав.

Многие исследования по переработке отходов глиноземного производства, проводимые в ОАО РУСАЛ ВАМИ, Санкт-Петербургском горном университете, УРО РАН «Институт твердого тела» и Уральском Федеральном университете им. Б.Н. Ельцина направлены на разработку способов утилизации с учетом многокомпонентного состава КШ, для получения различных

функциональных материалов. Известны работы российских ученых, таких как, Л. И. Леонтьев, В. А. Утков, Д. В. Ильинков, Б.Г. Злоказов, В.И. Корнеев, В. М. Сизяков, Ю. А. Лайнер, А.Г. Сусс, А. В. Панов, И. И. Ребрик, С. А. Николаев, В.Н. Бричкин, С. П. Яценко, О. А. Дубовиков, И. Н. Пягай, М.А. Гуркин, И. В. Логинова по переработке красного шлама, которые внесли большой вклад в разработку теории и практики, а также, исследования зарубежных ученых D. Agrawal, M.E.H. Shalabi.

Большинство исследовательских работ и предлагаемых способов утилизации связаны с воздействием на железосодержащие фазы в основном для некомпактированных рудных материалов и порошков. Уникальные свойства многокомпонентных отходов позволяют их применять в качестве модифицирующих добавок в железорудные и цементные смеси для получения новых структурированных прочных материалов. Является актуальным и представляет интерес разработка технологии переработки красных шламов методами водородотермии, или прямого восстановления углеродными материалами при их обработке микроволнами, модифицировании компонентами различного типа для получения однотипных высокопрочных агломератов с высоким содержанием железосодержащей фазы, и их последующего использования в качестве шихтовых материалов в черной металлургии, и других отраслях.

Цель работы. Разработка технологии производства высокопрочных окатышей и агломератов из красного шлама методами водородотермии и прямым способом восстановления при микроволновой обработке, и при вводе красного шлама в смеси в качестве модифицирующих добавок.

Для достижения поставленной цели при выполнении диссертационной работы решаются следующие **задачи**:

- Аналитическое исследование способом переработки красного шлама и оценка использования различных составов смесей в качестве сырья в доменной плавке, и модифицирующих добавок в огнеупорные цементные смеси;

- Изучение влияния смесей красного шлама различного состава на структуру и свойства агломератов, и технологических смесей в условиях термической обработки;

- Исследование процессов прямого восстановления окатышей красного шлама с углеродными восстановителями различного типа при изменении состава связующих компонентов - мелассы и бентонита для получения высокопрочных агломератов;

- Изучение кинетических особенностей получения агломератов из красного шлама с высоким содержанием восстановленного железа посредством обработки в потоке водорода и при микроволновом нагреве;

- Исследование влияния технологических параметров процессов агломерации на прочность материалов после переработки смесей на основе красного шлама;

- Изучение модифицирующего эффекта добавок красного шлама для получения огнеупорных смесей с высоким содержанием β – кальциевого силиката.

Научная новизна работы:

- Увеличение прочности агломератов на основе красного шлама при термической обработке происходит за счет образования каркаса из восстановленного железа 80-87%.

- Обоснованы технологические параметры ионообменного процесса восстановления и факторы для эффективной утилизации КШ в процессе спекания с египетской железной рудой при изменении состава агломератов с отклонением не более с 3мас.%.

- В условиях прямого восстановления окатышей из красного шлама с бентонитом и коксовой мелочью установлено, что фазовый переход из Fe_2O_3 в Fe_3O_4 проходит ниже 700 °С, а восстановление Fe_3O_4 в FeO , начинается при 900 °С, и содержание металлического железа резко увеличивается при температуре 1000°С, а при 1100 °С содержание металлического железа в образце достигает более 90%, что обеспечивает устойчивую прочность агломерата.

- Установлено что при заданной скорости водородного потока 2 л/мин, в объеме печи обеспечивается восстановление оксидов железа в смесях красного шлама до 95% при увеличении температуры нагрева со скоростью 20 °С/мин в интервале

температур 900-1000 °С.

- Обработка смеси красного шлама с древесным углем в условиях микроволнового нагрева повышает эффективность процесса и снижает время фазовых переходов, обеспечивая значительное повышение содержания железа более 90% при меньших затратах энергии, за счет сокращения времени выдержки, и снижения температуры процесса.

- Установлено, что при вводе добавок красного шлама не более 10% в смесь двухкальциевого силиката в интервале температур 1500-1550 °С достигается максимальный полиморфизм смеси при стабилизации свойств β -фазы, для эффективного использования в качестве модификаторов для упрочнения огнеупорных смесей.

Методология и методы исследования:

Содержание соединений в образцах красного шлама (КШ), определялось при помощи атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой ICPE 9000. Элементный состав проводили на анализаторе LECO-CHN628. Минералогический состав КШ и бентонита, определяли методом X-ray дифракции (XRD) на анализаторе BrukerAxs D8 Advance (Germany) с Cu катодом. При использовании 40 кВ и 40 мА был проведен анализ XRD. Фазовый состав определяли с помощью PDX Software.CHSC Chemistry 9.98 (Outotec, Pori, Finland) and FactSage 7.1 (Outokumpu research center) software. Анализ гранулометрического состава проводили на *Mastersizer 3000*, который использует метод лазерной дифракции для измерения размера частиц материалов. Испытание прочности образцов на сжатие производили на приборе с динамометром. Математическое моделирование и обработка результатов выполнялись с применением современных коммерческих и учебных программных пакетов, Design-Expert 6.1, Stat-Ease, Inc., MN, USA.

Основные защищаемые положения:

1. Повышение прочности агломерата и увеличение восстановления выпускаемого агломерата до 86%, достигается при вводе 3% красного шлама в смесь египетского железорудного сырья.

2. В сравнении с традиционными способами карботермического восстановления смесей красного шлама и микроволнового нагрева скорость фазовых переходов оксидов железа увеличивается при образовании устойчивого металлизированного каркаса из восстановленного железа более 90 %.

3. При вводе добавок красного шлама не более 10% в цементную смесь на основе двухкальциевого силиката в качестве модификатора, в интервале температур 1500-1550 °С достигается стабилизация прочности за счет повышения содержания β - фазы.

Теоретическая и практическая значимость работы:

Разработана и научно-обоснована технология восстановления железа из красного шлама в водородном потоке (Патент РФ №20216504) для последующего использования агломератов в доменной плавке. Разработаны технология модифицирования египетской железной руды, и технология карботермического восстановления оксидов железа красного шлама с использованием микроволнового нагрева. Полученный агломерат обладает повышенными прочностными свойствами и не снижает технико-экономические показатели доменной плавки, проведенной на предприятиях сталелитейной компании *EzzSteel* (Египет).

Достоверность и обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций обусловлена использованием современных технических средств измерений, вновь созданных экспериментальных установок, и обобщением результатов испытаний, проведенных с российским и египетским железосодержащим природным сырьем с использованием разработанного программного обеспечения.

Апробация работы:

Результаты теоретических и экспериментальных исследований, основные положения работы докладывались и обсуждались на: Международном научном семинаре (Нанофизика и Наноматериалы), 25-26 ноября 2020, г. Санкт-Петербург; LXI Международной научно-практической конференции «Экспериментальные и теоретические исследования в стремительной науке», СИБАК, январь 2021, г. Новосибирск; Международной научной конференции «Высокие технологии и инновации в науке»

г. Санкт-Петербург (ГНИИ «Нацразвитие», январь 2021); Международной НПК «Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов», 22-23 апреля 2021 года, г. Иркутск.

Личный вклад автора заключается в определении целей и задач, теоретической и методической проработке выбранного направления исследований по утилизации и переработке красного шлама для дальнейшего использования полученных продуктов в процессах черной металлургии для решения вопросов, связанных с загрязнением окружающей среды. В апробации экспериментов, и обработки полученных результатов исследования. Разработке технологических схем получения прочных агломерационных продуктов с высоким содержанием железа методами и водородотермии и карботермического восстановления в условиях микроволнового нагрева.

Публикации. Результаты диссертационной работы в достаточной степени освещены в 8 печатных работах, в том числе в 2 статьях – в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (далее – Перечень ВАК), в 1 статье – в издании, входящем в международную базу данных и систему цитирования Scopus. Получен 1 патент на изобретение.

Объем и структура диссертации:

Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов к ним и заключения, изложена на 142 страницах машинописного текста. Содержит 77 рисунков, 17 таблиц, список литературы, состоящий из 227 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследований, сформулированы общая цель и задачи исследовательской работы, научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе выполнен анализ актуальных проблем, связанных с переработкой и утилизацией красного шлама. Рассмотрены и изучены существующие способы и перспективные направления по переработке красных шламов и при использовании

их в качестве добавок в смесях. Дана общая характеристика красных шламов, и известных способов переработки бокситовых шламов и получения высококачественных материалов для возможности использования красного шлама в различных отраслях промышленности.

Во второй главе представлена методология исследования, проведен анализ исходных и вспомогательных материалов, описаны лабораторные и экспериментальные установки, обосновано использование высокотехнологичного оборудования для проведения аналитического исследования, представлены результаты математической обработки, полученных результатов исследования смесей и образцов красного шлама, и его агломератов.

В третьей главе систематизируются результаты исследований по использованию добавок красного шлама к смесям египетских железосодержащих руд для получения высокопрочных агломератов для их последующего применения в черной металлургии. Получены результаты и образцы для получения зависимости прочностных характеристик при изменении микроструктуры во время фазовых переходов во время восстановительных процессов. Научно-обоснованы технологические параметры, и выбран оптимальный состав добавок красного шлама в смеси.

В четвертой главе обсуждаются результаты экспериментальных исследований по обработке окатышей из красного шлама, предварительно смешанных с мелассой и бентонитом, и обработанных при равномерном нагреве в шахтной печи в потоке водорода. Проведено термодинамическое обоснование процессов последовательного восстановления оксидов железа до элементарного состояния при их обработке микроволнами в специальных печах. Структурные изменения и химические превращения в ходе нагрева образцов исследовали при помощи сканирующего электронного микроскопа, для научного обоснования результатов переходных состояний и для получения значения энергии активации прямого восстановления в смеси углеродными наполнителями различного типа.

В пятой главе представлены результаты полупромышленного испытания смесей двухкальциевого силиката при вводе

оптимального количества красного шлама, как модифицирующей добавки, в результате которого достигается максимальный полиморфизм смеси при стабилизации свойств β – фазы, для последующего использования и упрочнения цементных смесей.

В заключении приводится обобщение полученных результатов, выводы и рекомендации по материалам выполненных исследований и разработок.

Основные защищаемые положения:

1. Повышение прочности агломерата и увеличение восстановления выпускаемого агломерата до 86%, достигается при вводе 3% красного шлама в смесь египетского железорудного сырья

Красный шлам, как многокомпонентный отход, может выполнять роль модифицирующей добавки для получения высокопрочных агломератов из железосодержащих концентратов. Для изучения процессов агломерации в качестве материала использовали красный шлам Уральского алюминиевого завода (г. Каменск-Уральский, Свердловская обл.), отобранный непосредственно со шламового поля в 2019 году (срок хранения 18 месяцев). Обнаружены основные фазы красного шлама, которые состоят из следующих компонентов: гематит (Fe_2O_3), каолин ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$), ангидрит кальция ($CaSO_4$), гиббсит ($Al(OH)_3$), анатаз (TiO_2), кварц (SiO_2) и карбонат кальция ($CaCO_3$), которые могут выполнять роль модифицирующей добавки при вводе в различные смеси.

Изучалась возможность переработки красного шлама в процессе спекания в лабораторных условиях в смеси с египетской железной рудой.

Для определения влияния добавки КШ на процесс агломерации и его качество, а также определения степени восстановления железорудного агломерата в шахтной печи, производили смешивание в различных пропорциях КШ в смеси. В качестве эталонного образца применяли смесь без КШ, а затем проводили 4 опыта по агломерации смеси с коксовой мелочью и известняком, при вводе 3, 5, 7 и 10% КШ, как показано в таблице 1.

Было изучено влияние различного количества добавок КШ в

шихтовые агломерационные смеси (3-10 мас.%) на производительность процесса спекания, а также на состав, структуру и механические свойства полученного агломерата. Установлено, что увеличение количества красного шлама в смеси агломерационной шихты приводит к значительному повышению прочности полученного агломерата до максимума, при добавлении 7% КШ, после чего она ухудшается (Рисунок 1А), что приводит к снижению тепловой эффективности агломерационного слоя из-за ухудшения проницаемости слоя, возникающего в результате уменьшения размера частиц агломерационной шихты. Было обнаружено, что увеличение содержания КШ приводит к небольшому снижению, как производительности агломерационной машины, так и производительности доменного цеха (Рисунок 1Б), тогда как увеличение его содержания в агломерационной шихте приводит к снижению скорости процесса спекания.

Таблица 1 – Содержание железорудной смеси и КШ

Материалы	Содержание красного шлама, %				
	Без КШ	3% КШ	5% КШ	7% КШ	10% КШ
Железная руда, г	2863	2750	2675	2600	2488
Коксовая мелочь, г	300	300	300	300	300
Известняк, г	337	300	275	250	212
Возврат агломерата, г	1500	1500	1500	1500	1500
КШ, г	-	150	250	350	500

Агломерат, полученный при добавлении 3% красного шлама, обладает лучшей восстановительной способностью при термообработке, которая достигает степени восстановления 86% (Рисунок 2А). Полученные результаты после процессов восстановления для образцов агломерата, указывают на однотипные процессы массообмена между компонентами шихты при нагреве. Выявлено, что основной фазой восстановленного агломерата является металлическое железо (Рисунок 2Б), в присутствии магнетита и силиката кальция.

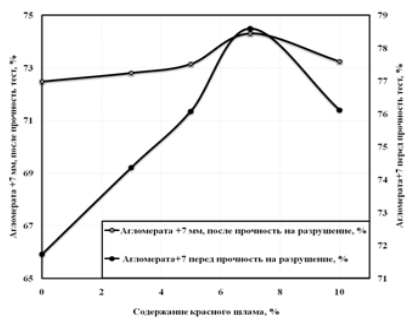


Рисунок 1А – Влияние содержания КШ на прочность агломерата

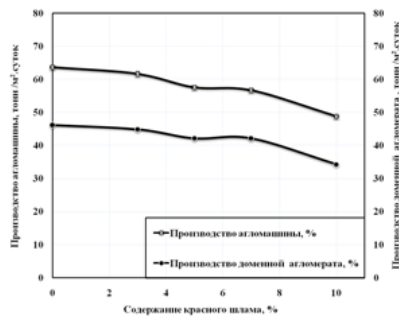


Рисунок 1Б – Влияние содержания КШ на производительность агломерационной машины

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о целесообразности добавления 3 % красного шлама в процесс спекания египетской железной руды.

2. В сравнении с традиционными способами карботермического восстановления смесей красного шлама и микроволнового нагрева скорость фазовых переходов оксидов железа увеличивается на 20-30% при образовании устойчивого металлизированного каркаса из восстановленного железа до 90 %.

Окатыши были получены из смеси коксовой мелочи и красного шлама при вводе 2-4% бентонитового связующего материала в тарельчатом окомкователе. Сырые окатыши размером 3–7 мм выдерживали в сушильном шкафу при 105 °С в течение 24 часов, чтобы удалить свободную внешнюю влагу. Далее окатыши направляли в шахтную печь с углеграфитовым нагревателем (печь Таммана) и производили нагрев в специальной металлической корзине в интервале температур 700-1100 °С в атмосфере азота с потоком 1л/мин для создания нейтральной среды в объеме печи. Температуру изменяли со скоростью 20 °С/мин и контролировали при помощи платино-родиевой термопары в течение 120 минут. Масса образцов измерялась электронными весами, соединенными с корзиной с окатышами и регистрировалась каждую минуту. Получение прочных окатышей из красного шлама с равномерным распределением в них кокса и бентонита зависит от множества

факторов, в том числе и от активной поверхности частиц для обеспечения устойчивой адгезии при окомковании.

В связи с этим в условиях состава смеси 86 % красного шлама, 12 % кокса и бентонита 2 %, при добавлении воды и смешивании, получали комбинированную смесь с влажностью от 5 % до 12 %. После этого для каждого образца сырого окатыша проводили испытания на сжатие. Добавка даже такого количества бентонита эффективно влияет на окомкование, а прочность на сжатие окатышей обеспечивается дополнительным сцеплением частиц углерода и шлама при их равномерном распределении в объеме за счет ван-дер-ваальсовых сил. При фиксировании параметра влажности 8% (Рисунок 3А) наблюдалось изменение прочности окатышей на сжатие с содержанием бентонита 1,0%; 1,5%; 2,0%; 2,5% и 3,0%. Результаты экспериментов представлены на рисунке 3Б.

Из рисунков 3А и 3Б видно, что при содержании бентонита 2% достигается оптимальная прочность образца, а при повышении содержания бентонита более 2 % прочность меняется незначительно, следовательно, нет надобности добавлять большее количество бентонита в смесь в связи с повышением стоимости изготовления окатышей. Следовательно, для комбинированной смеси приняли содержание бентонита в смеси 2%, при содержании внешней влаги 8%.

Были проведены исследования по влиянию различных температур на восстановление оксида железа. На рисунке 4А показана зависимость скорости восстановления от температуры нагрева. Степень восстановления имела быстрый скачок при 1100 °С, что означает, что реакция протекала интенсивно. Видно, что повышение температуры приводит к увеличению скорости восстановления, в частности, при 900 °С изменения в большую сторону проходят более интенсивно, чем в других случаях. Обжиг при температуре выше 900 °С сопровождается повышением трудоемкости процесса.

Степень металлизации в продукте восстановления композиционных окатышей КШ с коксом достигла 73,42% при 1100 °С, что подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа

(Рисунок 4Б).

А также проводилось изучение восстановления железа из окатышей красного шлама Уральского алюминиевого завода в нагревательных печах шахтного типа в атмосфере водорода для получения высокопрочных окатышей.

Проведенный комплекс исследований по переработке красного шлама уральского алюминиевого завода, показал возможность получения высокопрочных агломератов с элементами восстановленного железа более 95%, при создании технологических условий термообработки окатышей в восстановительной среде технического водорода. В результате экспериментов выявлено, что ввод на первоначальной стадии в состав окатышей из красного шлама мелассы, обеспечивает сохранение размеров сырых окатышей 3-7 мм и достаточный уровень прочности для проведения последующих операций агломерации. При увеличении температуры нагрева с 900 до 1200 °С увеличивается прочность окатышей, что связано с образованием каркаса из фаз восстановленного железа при изменении общего уровня пористости.

Для изучения кинетических особенностей процесса восстановления в потоке водорода для получения значения энергии активации, проводили термическое восстановление образцов окатышей КШ в водородной среде при 800, 900 и 1000 °С в течение 30 мин. График зависимости $1-2/3 R-(1-R)^{2/3}$ от времени представлен для различных температур восстановления на рисунке 5А.

Энергия активации реакции восстановления и предэкспоненциальный коэффициент могут быть рассчитаны с помощью уравнения Аррениуса следующим образом (1):

$$K = K^0 e^{-E_a/RT} \quad (1)$$

где: K - константа скорости реакции; K^0 - предэкспоненциальный коэффициент; E_a - энергия активации Дж/моль; T - температура, в К; R - молярная газовая постоянная; e - основной натуральный логарифм.

Зависимости $\ln K$ от $1/T$ являются линейными и наклон участка соответствует E_a/R (рисунке 5Б). Таким образом, энергия активации составляет 35 кДж/ моль, а использование в качестве восстановительной атмосферы водорода при нагреве окатышей

красного шлама позволяет получить окатыши с достаточной степенью прочности при содержании железа более 95% без примесей натрия, фосфора, цинка.

Реакции водородотермического восстановления также способствуют быстрому переходу до стадии восстановленного железа. Такой подход дает основание использовать окатыши из красного шлама в качестве альтернативного сырья для доменной плавки.

Кроме традиционного способа восстановления красного шлама водородной обработкой с древесным углем, образцы были обработаны в промышленной микроволновой печи. Энергия фазовых переходов оксидов железа красного шлама в присутствии древесного угля действует как отклик теплового ресурса микроволнового нагрева. Образцы КШ имели очень хорошую чувствительность к микроволновому нагреву, потому что он содержит основные оксиды металлов, которые обладают проводимостью к микроволновому излучению (поглощающие материалы). В результате микроволнового нагрева происходит объемная термообработка частиц красного шлама, в результате чего интенсифицируются процессы восстановления оксидов железа с частицами древесного угля при различных температурах.

Таким образом, переход гематита в другую фазовую форму происходит до 800 °С, что свидетельствует о неполном восстановлении гематита до магнетита, а магнетит и вюстит легко образуются при 1000 °С. Результаты исследования образцов красного шлама в смеси с древесным углем с использованием микроволновой печи показали несколько другие результаты фазовых переходов, в отличие от традиционного карботермического восстановления. По полученным результатам разработан механизм восстановления смеси красного шлама и угля при микроволновом нагреве (Рисунок 6).

Рентгенограммы образцов восстановленного красного шлама с древесным углем при 850 °С и 1000 °С с использованием микроволнового нагрева показаны на рисунке 7А. Восстановленные фазы исследуемых образцов КШ при температуре 1000 °С после 10-минутного воздействия микроволнами представлены в основном металлической фазой железа и некоторым количеством вюстита,

ангидрита, каолинита, браунмиллерита, кальцита и кварца. По полученным результатам разработан механизм восстановления смеси красного шлама и древесного угля при микроволновом нагреве.

Результаты СЭМ анализа (энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия), восстановленных образцов КШ с использованием микроволнового нагрева (Рисунок 7Б), указывают, что их размер увеличивается за счет упрочнения связей с восстановленным железом. Металлическое железо синтезируется и присутствует, как совокупность частиц неправильной формы, беспорядочно между собой связанных, в виде нескольких небольших гранул.

В результате проведенных исследований были получены железосодержащие продукты со степенью восстановления 90%, которые могут стать альтернативным сырьем в производстве чугуна и стали, что соответствует концепции развития минерально-сырьевого комплекса России.

3. При вводе добавок красного шлама не более 10% в цементную смесь на основе двухкальциевого силиката в качестве модификатора, в интервале температур 1500-1550 °С достигается стабилизация прочности за счет повышения содержания β -фазы.

Ввод красного шлама обеспечивает структурные изменения в цементных смесях за счет ионообменных процессов при нагреве, выполняя функцию упрочнителя всей массы цементного образца. Подтверждение этой гипотезы также может являться доказательством эффекта упрочнения для любой смеси красного шлама.

Для твердотельной реакции CaO и SiO_2 смешивали в стехиометрической пропорции 2:1. Содержание железа и алюминия изменяли путем добавления Fe_2O_3 и Al_2O_3 , а их количество регулировалось в при подготовке смеси: $2\text{Ca}:(1-x)\text{Si}:x\text{M}$, где $x=0,03$ и $0,06$ варьировалось, а M - стабилизирующий ион.

Полученное синтезированное твердое вещество при температуре 1500°C анализировали методом рентгеновской дифракции. Для получения C_2S с повышенным содержанием железа и алюминия подготавливали другие стехиометрические смеси.

Установлено, что содержание β -полиморфа очень высокое при малых пиках интенсивности, связанных с γ -полиморфом. На рисунке 8 видно значительное смещение XRD пиков в допированных образцах по сравнению с чистым образцом. Это связано с тем, что Al^{3+} имеет больший ионный радиус, чем Si^{4+} . Механизм заключается в частичном замещении кремния алюминием и предполагает изменение параметров решетки, которое может быть связано с замещением ионов в структуре. В образцах ($0,06Fe^{+2}$ и $0,06Al^{+3}$) при увеличении содержания Fe_2O_3 и Al_2O_3 , преобладает полиморфный β - C_2S с уменьшением интенсивности β - C_2S , соответствующим увеличению γ - C_2S .

Из приведенных результатов можно сделать выводы, что полиморф β - C_2S стабилизируется на уровне 2,74 мас.% Fe_2O_3 , при массовой доле не более 3,5% Al_2O_3 . При добавлении красного шлама в шихту в количестве до 10 %, наблюдается стабилизация β -двухкальциевого силиката. Данные рентгенофазового анализа (Рисунок 9А) показывают, что после охлаждения, в брикет, полученный без добавления красного шлама, основными кристаллическими фазами являются β C_2S в количестве около 80% и γ C_2S с содержанием 14,7% и в остатке свободная известь CaO в количестве 0,2%. Добавление к C_2S красного шлама в количестве 5,0–10,0% позволяет получать преимущественно β - C_2S . Результаты испытаний на прочность и сжатие на показаны рисунке 9Б.

Доказано, что добавка КШ улучшает качество цементного материала за счет повышения уровня прочности на сжатие и стабилизация β - C_2S . Данное техническое решение используется для получения нового типа белитового цемента и является перспективной альтернативой портландцементу, что снижает количество выбросов в атмосферу и обеспечивает снижение залежей красного шлама.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация представляет собой законченную научно - квалификационную работу, в которой предлагается новое решение актуальной научной задачи - разработка технологии переработки красных шламов методами водородотермии или прямого восстановления углеродными материалами при их обработке микроволнами, модифицировании компонентами различного типа для получения однотипных высокопрочных агломератов с высоким

содержанием железосодержащей фазы и их последующего использования в качестве шихтовых материалов в черной металлургии и других отраслях.

В результате проведенных исследований в рамках диссертационной работы разработаны и научно обоснованы различные технические решения для получения высокопрочных железосодержащих агломератов, полученных из красного шлама в смесях с различными материалами, которые заключаются в основных выводах:

1. Установлено, что при нагреве образцов красного шлама со скоростью $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ в мин в заданном интервале температур $50\text{--}1400\text{ }^{\circ}\text{C}$, основные фазовые переходы связаны водяными парами, разложение гиббсита с образованием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, дегидроксилированием каолинита, разложением карбоната кальция, образованием небольшого количества гематита и силикатов, при 12.44% общей потери массы.

2. Степень восстановления оксидов агломерата максимально увеличивается при добавлении 3% КШ в агломерационную шихту, и повышение степени восстановления составляет около 86% .

3. Установлено, что наибольшая прочность на сжатие окатышей (110 МПа) достигается при максимальном содержании влаги 8% и содержании бентонита не более 2% .

4. Определено, что реакция восстановления из Fe_2O_3 в Fe_3O_4 проходит при $650\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$, а восстановление Fe_3O_4 в FeO начинается при $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. При $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ содержание металлического железа в образце достигает $73,42\%$, что обеспечивает устойчивую прочность окатышей.

5. При заданной скорости водородного потока в объеме печи обеспечивается восстановление оксидов железа более 95% , последовательном увеличении температуры со скоростью $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ в интервале $800\text{--}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Значение энергии активации при $800\text{--}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ составляет 35 кДж/моль .

6. Микроволновая обработка шихты из красного шлама в смеси с древесным углем повышает эффективность процесса и снижает продолжительность фазовых переходов, что дает преимущество перед стандартными восстановительными методами, обеспечивая значительное повышение восстановления железа (до 90%) при сокращении времени выдержки и снижении температуры

процесса.

7. Анализ микроструктуры и морфологии частиц указывает на то, что зерна железа в результате микроволнового нагрева при 1000 °С распределяются по всему объему образца.

8. Проведенные исследования показали, что получены железосодержащие продукты со степенью восстановления 90 %, могут стать альтернативным сырьем в производстве чугуна и стали.

9. Установлена связь между объемом допирования, приводящим к значительным микроструктурным изменениям со стабилизацией β -полиморфа. При увеличении содержания КШ в огнеупорном материале улучшаются, механические свойства цементного смеси, которые достигают максимальной прочности при 10%-м его содержании.

10. Приведена оценка экономической эффективности технологий при обработке различных смесей красного шлама, которая указывает на преимущество микроволновой обработки, за счет снижения расхода электроэнергии на 10–15%.

11. Дальнейшая разработка темы связана с новым подходом переработки отходов глиноземного производства с получением высокопрочных агломератов для доменной плавки, а также упрочняющих цементных материалов для строительной промышленности, что позволит в несколько раз снизить объём шламохранилищ и тем самым улучшить экологическую обстановку.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

Публикации в изданиях из Перечня ВАК:

1. **Халифа, А.А.** Влияние красного шлама на предотвращение полиморфизма двухкальциевого силиката и саморазрушение агломерата/А.А.Халифа, В.А.Утков, В.Н. Бричкин // Вестник ИрГТУ. 2020. Том. 24, № 1. Р. 231–240.

2. **Халифа, А.А.** Повышение эффективности карботермического восстановления красного шлама при обработке микроволнами / **А.А. Халифа**, В.Ю. Бажин, М.Э.М.Х. Шалаби, А. Абдельмонейм, М. Омран// Вестник ИрГТУ, № 2. С. 264–279.

Публикации в издании, входящем в международную базу данных и систему цитирования Scopus:

3. Lebedev, A.B. Sintered sorbent utilization for H₂S removal from industrial flue gas in the process of smelter slag granulation / A.B. Lebedev, V.A. Utkov, **A.A. Khalifa** // Journal of Mining Institute. – Vol. – 237, – PP. 292–297, 2019, DOI: 10.31897/PMI.2019.3.292.

Публикации в прочих изданиях:

4. Глазьев, М. В. Механизм взаимодействия между наночастицами кремнегеля с активной развитой поверхностью при получении агломератов / М. В. Глазьев, В. Ю. Бажин, **А. А. Халифа** // Нанofизика и Наноматериалы: сборник научных трудов - Санкт Петербург, 2020. - С.87-94.

5. **Khalifa, A. A.** Study the Recycling of Red Mud in Iron Ore Sintering Process / **A. A. Khalifa**, V. Y. Bazhin, Y. V. Kuskova, A. Abdelrahim, Y. M. Z. Ahmed// Journal of Ecological Engineering. 2021. Issue. 22 Vol. 6. P. 191-201. (Перечень Scopus).

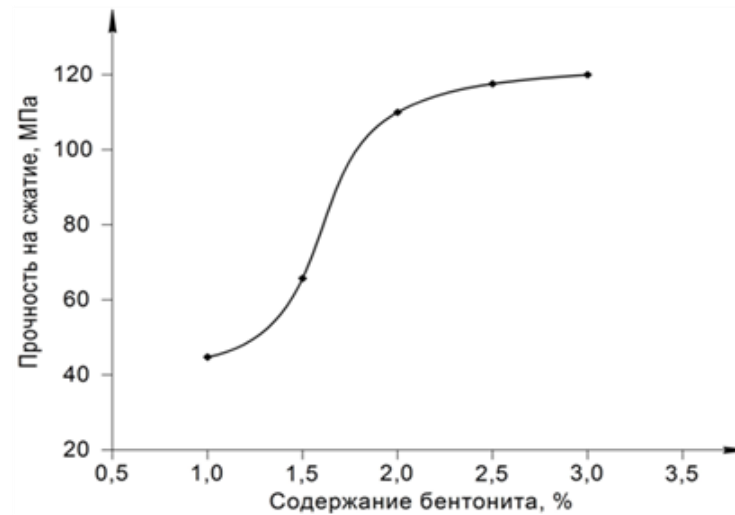
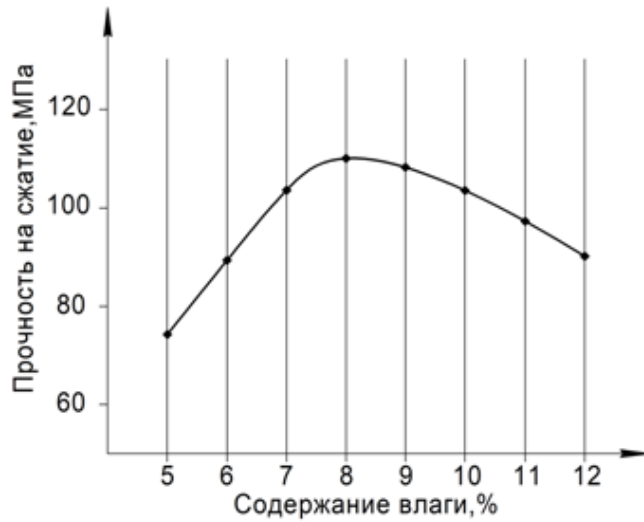
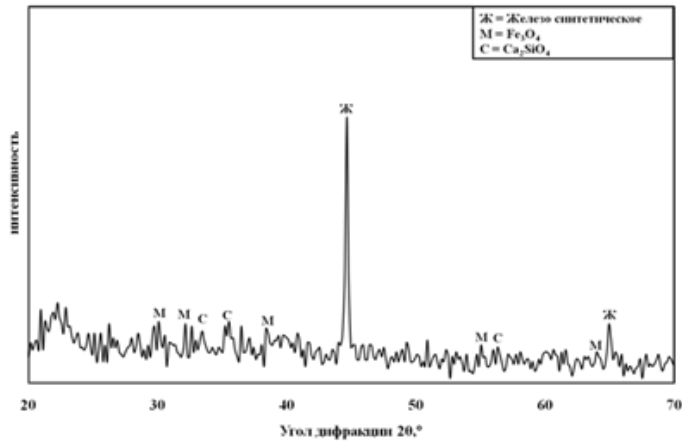
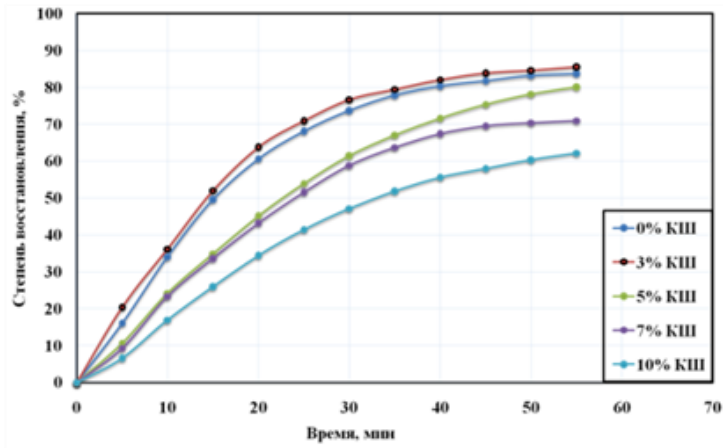
6. **Халифа, А. А.** Актуальность использования агломератов из красного шлама в качестве сырья для производства чугуна и стали / А.А. Халифа, В.Ю Бажин // Высокие технологии и инновации в науке: сборник статей международной научной конференции (Санкт-Петербург, Январь 2021). – СПб.: ГНИИ «Нацразвитие», 2021. С.159–163.

7. **Халифа, А.А.** Восстановление красного шлама древесным углем с использование микроволнового нагрева / **А.А. Халифа**, А. Б Лебедев // Сборнике LXI Международной научно-практической конференции «Экспериментальные и теоретические исследования в современной науке» 2021.

8. **Халифа, А.А.** Изучение кинетических особенностей получения окатышей из красного шлама посредством обработки в потоке водорода / **А.А. Халифа**, В.Ю Бажин // Вестник ИрГТУ. Конференции «Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов» 2021. 22-23 апреля, С.61-64.

Патент:

9. Заявка на изобретение РФ № 2021106415. Шихта для производства ванадиевого чугуна. Авторы: Горленков Д.В., Утков В.А., Бажин В.Ю, **Халифа А.А.**, Дата приоритета 12.03.2021.



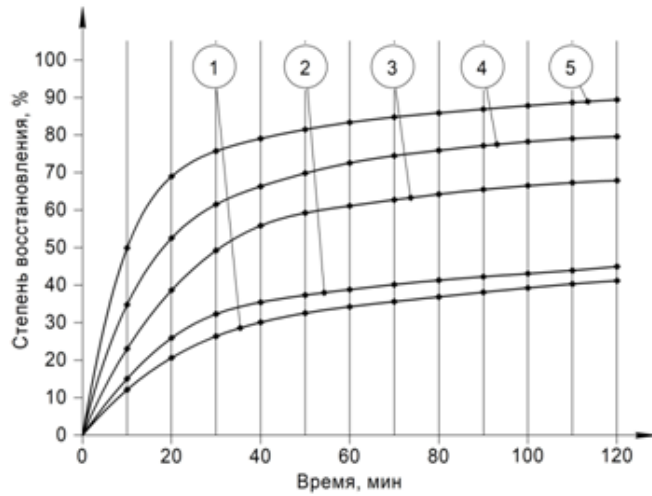


Рисунок 4А – Степень восстановления при различных температурах нагрева:
1) 700 °C; 2) 800 °C; 3) 900 °C; 4) 1000 °C; 5) 1100 °C

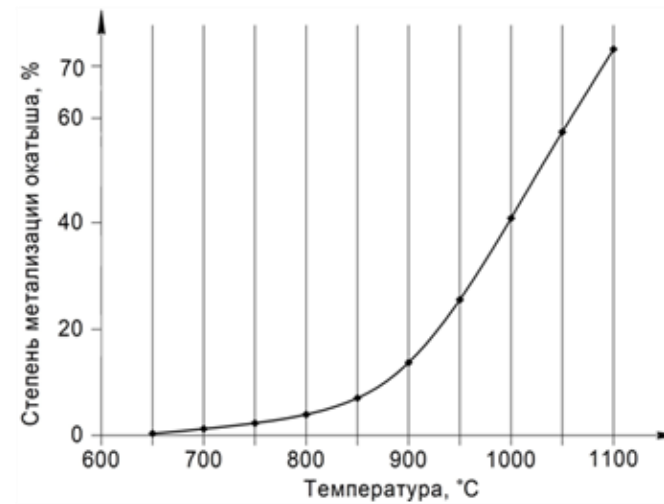


Рисунок 4Б – Зависимость степени металлизации от температуры, %

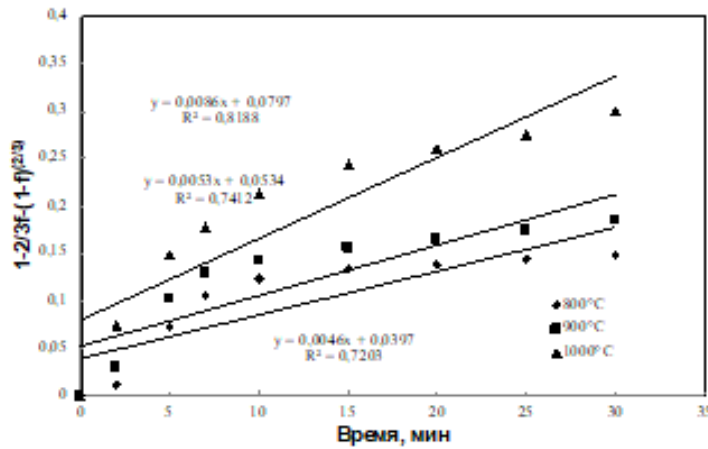


Рисунок 5А – Зависимость соотношения между $1-2/3f - (1-f)^{2/3}$ (контролируемая диффузия), и временем восстановления КШ водородом

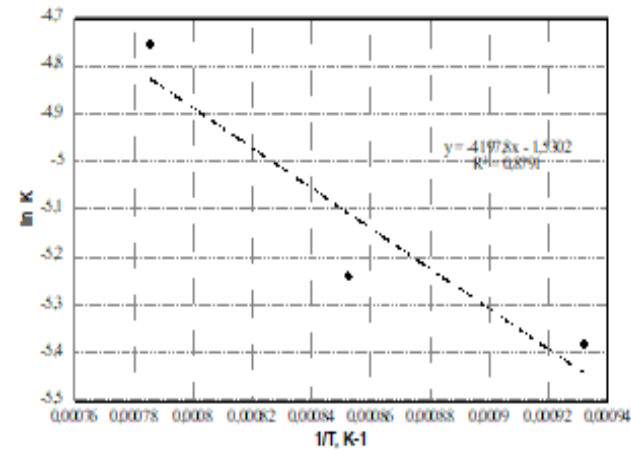
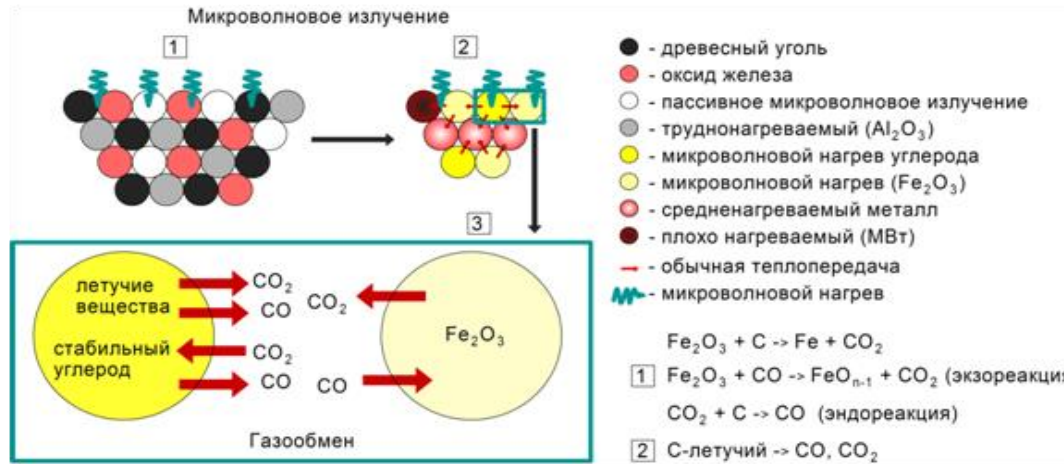


Рисунок 5Б – Соотношение между $\ln k$ и $1/T$ для моделей диффузионного управления



На границе раздела древесного угля и гематита

Рисунок 6 – Механизм восстановления красного шлама древесным углем с использованием микроволнового излучения

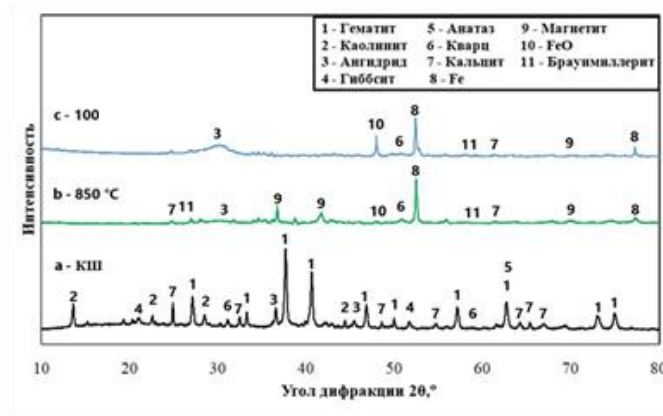


Рисунок 7А – Рентгенограммы образцов восстановленного древесным углем красного шлама с использованием микроволнового нагрева

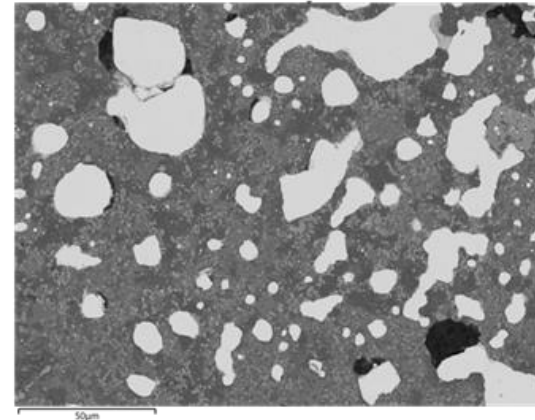


Рисунок 7 Б – Сканирующая электронная микроскопия изображения восстановленных оксидов железа в красном шламе

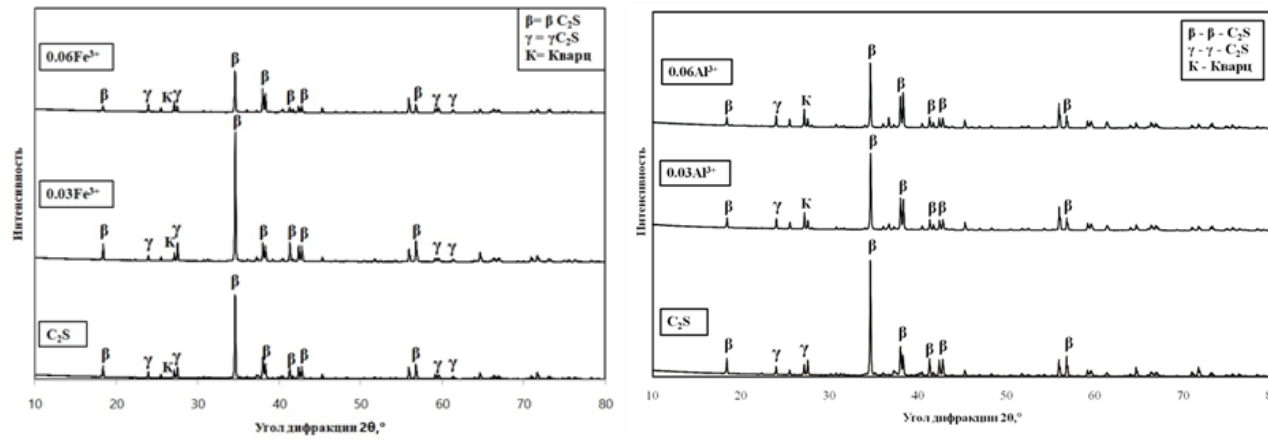


Рисунок 8 – Влияние добавки Fe₂O₃ и Al₂O₃ на β-двухкальциевый силикат

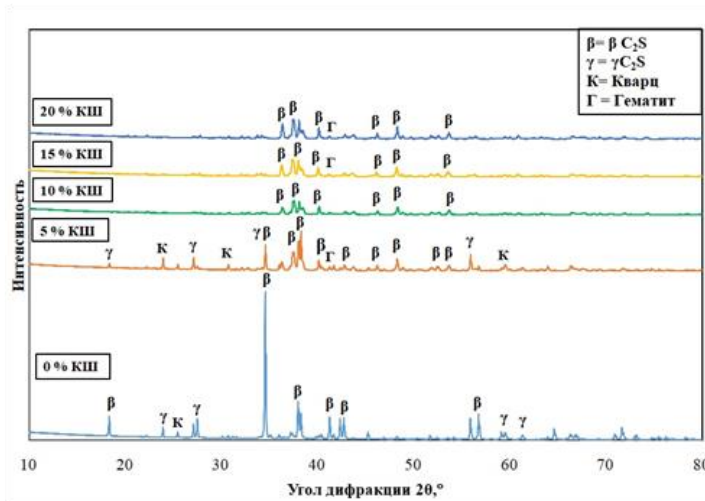


Рисунок 9А – Влияние количества красного шлама на состояние β-C₂S (1500 °С)

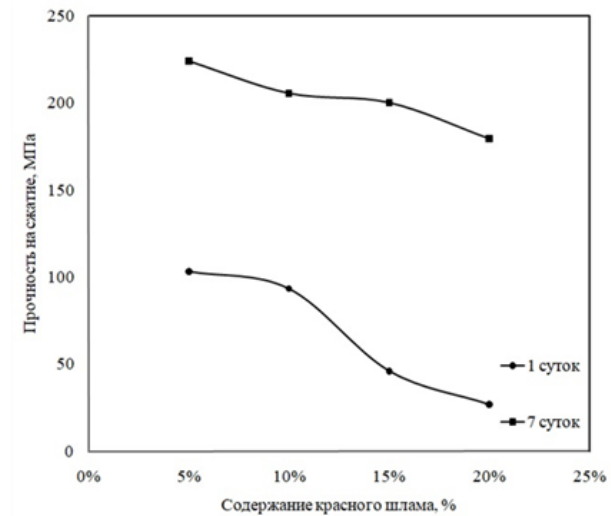


Рисунок 9 Б – Испытание на прочность при сжатии при различном содержании КШ с β-C₂S