

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования «Санкт-Петербургский горный университет»

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– Металлургия черных, цветных и редких металлов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, доцент
Бажин В.Ю.

Санкт-Петербург – 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1 АНАЛИТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КРАСНОГО ШЛАМА В СМЕСЯХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ В ДОМЕННОЙ ПЛАВКЕ	10
1.1 Проблемы хранения отходов глиноземного производства.....	10
1.2 Рациональные способы переработки красного шлама.....	14
1.3 Проблемы использования красного шлама в качестве флюсажелезородном агломерате	15
1.4 Процессы окомкования я красных шламов.....	21
1.5 Особенности обработки порошковых материалов и смесей микроволнами	35
1.6 Стабилизация полиморфизма β - двухкальциевого силиката при вводе красного шлама	39
1.7 Выводы по 1 главе	43
ГЛАВА 2 ОСНОВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ	45
2.1 Характеристики основных материалов, применяемых для получения агломерата	46
2.2 Методы аналитического исследования материалов и текущий анализ материалов	49
2.3 Экспериментальные методы исследований и основное оборудование.....	52
2.4 Выводы по 2 главе	65
ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИ И ПРОИЗВОДСТВА КОМПЛЕКСНЫХ АГЛОМЕРАТОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗОРУДНОГО СЫРЬЯ С ДОБАВКАМИ КРАСНОГО ШЛАМА	66
3.1 Сканирующий электронно микроскопический анализ смесей красного шлама	66
3.2 Изучение влияния различных добавок красного шлама в смеси на состав агломерата и его прочностные характеристики	69
3.3 Влияние содержания КШ на скорость и производительность агломерации	71
3.4 Изучение фазового состава и структуры модифицированного агломерата.....	73
3.5 Выводы по 3 главе	77
ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КРАСНОГО ШЛАМА В УСЛОВИЯХ ВОДОРОДНОЙ И МИКРОВОЛНОВОЙ ОБРАБОТКИ	79
4.1 Особенности прямого восстановления смесей красного шлама с углеродными наполнителями.....	79
4.2 Водородотермическое восстановление смесей красного шлама с углеродом.....	85

4.3 Повышение эффективности восстановительных процессов красного шлама при микроволновом нагреве	96
4.4 Экономическое обоснование между тремя способами восстановления красного шлама до извлечения железа	107
4.5 Выводы по 4 главе	109
ГЛАВА 5 ВЛИЯНИЕ КРАСНОГО ШЛАМА В КАЧЕСТВЕ ДОБАВКИ НА БЕТА-ДВУХКАЛЬЦИЕВЫЙ СИЛИКАТ	112
5.1 Влияние Fe_2O_3 и Al_2O_3 на стабилизацию $\beta-C_2S$	113
5.2 Влияние красного шлама в качестве добавки на $\beta-C_2S$ (1200°C).....	114
5.3 Влияние красного шлама в качестве добавки на $\beta-C_2S$ (1500°C).....	117
5.4 Испытание огнеупоров на прочность и сжатие	119
5.5 Выводы по 5 главе	120
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	121
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	123

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности:

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 УрФУ 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, В.К. Устинов, Б.Г. Злоказов, В.И. Корнеев, В.М. Сизяков, Ю.А. Лайнер, А.Г. Сусс, А.В. Панов, И.И. Ребрик, С.И. Петров, 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 исследования:**

- 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 $700^{\circ}C$, а восстановление Fe_3O_4 в FeO , начинается при $900^{\circ}C$, и содержание металлического железа резко увеличивается при температуре $1000^{\circ}C$, а при $1100^{\circ}C$ 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 $20^{\circ}C/мин$ в интервале температур $900-1000^{\circ}C$.
- 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 $1500-1550^{\circ}C$ достигается максимальный полиморфизм смеси при стабилизации свойств β -фазы, для эффективного использования в качестве модификаторов для упрочнения огнеупорных смесей.

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. Научное положение 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°C достигается стабилизация прочности за счет повышения содержания β -фазы.

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.C HSC 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.

Теоретическая и практическая значимость работы:

Разработана и научно-обоснована технология восстановления железа из красного шлама в водородном потоке (Патент РФ № 2021106415) 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).

Научная и практическая ценность

Научная ценность состоит в определении зависимостей взаимодействий в многокомпонентной системе оксидов красных шламов и шихт на основе железорудных минералов черной металлургии на полиморфизм двухкальциевого силиката. Решение проблем цветной и черной металлургии за счет экологически и экономически

эффективного использования глиноземных отвальных красных шламов со снижением удельного расхода технологического топлива и сырья в аглодоменном производстве.

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 (Нанозифика 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 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.

Структура и объем диссертационной работы

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.

Благодарности

Автор выражает благодарность доктору технических наук, профессору Уткову В.А. за помощь, оказанную при работе над диссертацией и за научное руководство. Центральному научно-исследовательскому металлургическому институту (CMRDI) (г. Каир, Египет) и Оулускому университету за предоставленные информационные материалы, прохождение стажировок и возможность проведения научных исследований.

ГЛАВА 1 АНАЛИТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КРАСНОГО ШЛАМА В СМЕСЯХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ В ДОМЕННОЙ ПЛАВКЕ

1.1 Проблемы хранения отходов глиноземного производства

В настоящее время снижается доля основных компонентов в рудном сырье, и такая тенденция сохраняется и для железорудного сырья в черной металлургии. С другой стороны существует множество способов переработки красных шламов глиноземного производства, в которых концентрируются оксиды железа с общим содержанием до 30-60% [184]. Переработанные отходы в виде агломератов могут стать дополнительным шихтовым материалом, поскольку при организации массового производства можно достичь существенного снижения объем шламохранилищ открытого типа, которые приносят огромный экологический ущерб и могут стать источником техногенных катастроф [145][1]. Главными причинами неудовлетворительной реализации предлагаемых способов и технологий в процессах доменной плавки является, то что, агломераты имеют низкую прочность, высокое содержание фосфора, серы и натрия. Кроме этого, во время плавления происходит возвратный пылеунос частиц красного шлама, что существенно снижает эффективность процесса и выход годной продукции [28].

Наличие в исходном сырье фаз восстановленного железа обеспечивает снижение количества используемого кокса, и повышает экологические показатели за счет пылеуноса. Исследования, проводимые для решения задачи восстановления железосодержащих фаз, были в основном направлены на стабилизацию технологических параметров процесса, и на снижение расхода энергии и материалов [206]. Большинство из подобных работ связаны с воздействием углеродных компонентов на железосодержащие фазы, в основном для некомпактированных рудных материалов и порошков. Представляет научно-практический интерес разработка технологии переработки красных шламов (КШ) процесса Байера для получения однотипных высокопрочных агломератов с высоким содержанием железосодержащей фазы для их последующего использования в качестве шихтовых материалов для металлургического процесса [9].

Состав красного шлама практически соответствует минералогическому составу бокситов, при общем снижении количества оксида алюминия, на извлечение которого ориентированы гидрometаллургические процессы переработки.

Бокситы состоят на 75% из гидратированного глинозема ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) с основными примесями, включающими оксид железа (гетит, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), гематит (Fe_2O_3), анатаз (TiO_2), рутил (TiO_2), кварц (SiO_2) [174]. Боксит представляет собой смесь минералов, состоящих из соединений алюминия, таких как гиббсит ($\text{Al}(\text{OH})_3$), бемит ($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$) и диаспор ($\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$), глины и нерастворимых материалов, таких как кварц, каолинит, гематит, магнетит и гетит [62].

Основные запасы бокситов в России сосредоточены в Республике Коми, Свердловской области, а за рубежом в Гвинее, Австралии, Ямайке, Бразилии. Существует бокситовая руда и в Египте, недалеко от ум-Богмы, Юго-Западный Синай, которая содержит 70% гиббсита, 13,2% кварца и 11,0% каолинита. Обогащение руды снизило содержание кварца до 2,4% [30, 51]

В 2019 году объем потребленного боксита оценивался в 5,1 млн тонн, что на 30% больше, чем сообщалось в 2018 году, и оценивался примерно в 162 млн долларов [200].

Извлечение глинозема из бокситов с использованием процесса Байера путем обработки концентрированного водного раствора NaOH при высокой температуре (106-240°C) и давлении (1-6 атм) широко используется из-за его экономической эффективности. При этом процессе минералы в составе боксита, в своей основе, превращаются в тетрагидроксоалюминат $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, который растворим в этом растворе [128] [165].

Мировая глиноземная промышленность в основном перерабатывает бокситы высокого качества гидрохимическим способом Байера (Рисунок 1.1) [13, 21] [10]. Впоследствии он превращается в растворимый алюминат натрия. Другие минералы, присутствующие в боксите, остаются нерастворимыми и отделяются в виде твердой фазы. После разделения твердая фаза обрабатывается как отходы и называется "красной шлама". Ниже представлены детали реакций, связанные с этим процессом (1.1 - 1.2) [116]:



Примеси отделяются от алюминатного раствора декантацией и фильтрацией с последующей промывкой. Полученные таким образом твердые остатки называются красным шламом, они состоят в основном из оксидов железа, алюминия, кремния и титана. Образующийся во время производства глинозема красный шлам выбрасывается

предприятиях, как Павлодарский алюминиевый завод (ПАЗ), Уральский алюминиевый завод УАЗ и Богословский алюминиевый завод БГЗ (Рисунок 1.2) [11, 20, 227].

Накопители красного шлама занимают большие площади, и наносят вред окружающей среде, а также являются источником чрезвычайных ситуаций, которые возникают с известной периодичностью. В мире КШ стали повсеместно известными после крупнейшей техногенной катастрофы, произошедшей в 2010 г. в Венгрии и в 2020 году в Бразилии. В мире ежегодно складировают более 120 млн. т красных шламов, а в России – более 1,5 млн. т [16, 111].

Таблица 1.1 – Химический состав и крупность отвальных шламов глиноземного производства

Сырье	Способ произ-ва	Химический состав, масс. %						Крупность (преим.), мкм
		Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	R ₂ O	п.п. п.	
Боксит	Байер	42-55	5-8	12-17	8-13	2-9	6-10	0-0,05
	Байер-спекание	42-47	7-10	12-15	13-6	4-8	6-7	0-0,05
	Спекание	8-21	16-20	8-10	37-42	2-3	4-5	0-10,00
Нефелиновый концентрат	Спекание	2,51	30,30	2,66	58,05	2,03	2,28	0-0,63
Нефелиновая руда	Спекание	4,20	28,50	3,20	55,30	1,90	0,90	0-1,00

Из-за высоких экологических требований в отрасли промышленности постоянно совершенствуют процесс получения более чистых остатков глинозема. Согласно нормам, обработка, хранение и утилизация отходов создают новую проблему для управления отходами [147, 155]. Отрицательным фактором красного шлама, который наносит ущерб среде, являются соединения натрия, следовательно, высокая щелочность и тяжелые металлы и радионуклиды, в совокупности. Безопасная утилизация и управление огромными остатками красного шлама, в виду масштабности, это глобальная проблема. Некоторые глиноземные комбинаты снижают объемы красного шлама сухой укладкой, которая требует меньшего места по сравнению с открытыми шламовыми полями. Около 7 заводов по переработке глинозема из 84 утилизируют красный шлам непосредственно в морскую воду, так как, эти заводы расположены ближе к водным ресурсам [173].



Рисунок 1.2 – Открытые шламохранилища ОК РУСАЛ в Свердловской области (Уральский алюминиевый завод)– объект исследования

Рациональная технология масштабной переработки может решить многочисленные экологические проблемы, когда красный шлам может использоваться в качестве сырья для продукта с добавленной стоимостью, либо агента для снижения токсичности, что, безусловно, даст некоторые экономические преимущества. Во всем мире проводятся исследования по реализации безопасной переработки, утилизации и хранения [175, 182] и это является предметом широкого спектра исследовательских работ.

1.2 Рациональные способы переработки красного шлама

В последнее время, в связи с рядом техногенных катастроф, связанных с хранением красных шламов, активно ведутся исследования по его утилизации и переработке, которые решают экологические проблемы и обеспечивают промышленность новыми типами сырья и материалов.

Существуют реализованные способы переработки красных шламов, а также запатентованные технические решения, которые могут быть внедрены в различные отрасли производство, и в целом адаптированы для уменьшения негативного влияния отходов [166]:

- Избирательное извлечение редких и редкоземельных металлов [168, 176, 205];

- Технологии удаления тяжелых металлов из воды [205, 206];
- Технологии переработки для производства строительных материалов (кирпичи, блоки, гравий, наполнители) [95, 123];
- Переработка КШ в цементные и упрочняющие смеси, а также материалы для строительства дорог, дамб и декоративных покрытий [40, 124, 180];
- Технологии получения красного пигмента, и красок для зданий и сооружений промышленных предприятий [124];
- Технологии получения из красного шлама сорбентов и неорганических полимеров, добавок для армированных огнеупорных изделий;
- Технологии производства катализаторов для химической и нефтехимической промышленности [76];
- Технологии производства железосодержащих брикетов в качестве дополнительных шихтовых материалов для использования в черной металлургии [225];
- Благодаря высокому содержанию оксида железа (40-60мас.%) красный шлам относится к потенциальному сырью для производства железа прямым путем [45, 102, 185].

До настоящего времени экономически возможные рентабельные процессы рекуперации и повторного использования таких отходов отсутствовали. Но, на практике можно использовать дисперсность частиц для повышения эффективности процесса спекания [114][190]. Однако, подобные технологии спекания имеют некоторые ограничения при вводе сверхтонких материалов, поскольку для получения гранул хорошего качества требуется специальные технологии. Некоторые из таких мелких частиц не могут использоваться для брикетирования высокого содержания щелочей и кремнезема. Для этого необходимо разработать соответствующие технологии по утилизации и переработки красных шламов.

1.3 Проблемы использования красного шлама в качестве флюсажелезорудном агломерате

Агломерацию можно характеризовать как процесс, при котором частицы соединяются или связываются друг с другом случайным образом, с получением продукта с пористой структурой, намного превышающим размер исходного материала [44, 169]. Эти технологии включают в себя различные одноразовые операции и методы обработки, направленные на агломерацию частиц. Другие способы прессования и брикетирования зависят от добавок связующих для формирования агломератов [44, 113, 164, 169].

Конечным продуктом процесса агломерации является формирование брикетов, конкреций, агломерата и окомкования, или частиц другого размера с образованием определенной формы некогерентных частиц. Из-за мелко дисперсности частиц красного шлама очень трудно провести эффективно операции брикетирования и спекания из-за высокого расхода топлива и энергии, необходимой для сжатия при прессовании и формировании брикетов. Стандартные требования к размеру частиц намного выше для спекания, когда требуются используются частицы до 10 мм, по сравнению с размером частиц красного шлама при окомкования, которое обычно составляет менее 0,1 мм. Брикетирование КШ может применяться только в усреднённом в диапазоне размеров, как для спекания, так и для окомкования [44][220].

Существует способ [44], когда в процессе спекания мелкозернистая железная руда, коксовая мелочь, флюсы и вторичные материалы обрабатываются вместе с красным шламом для получения агломерата соответствующего размеру и качеству для доменной печи. Процесс спекания начинается с гранулирования всех материалов в смесительном барабане, где контролируется движение частиц смеси и содержание влаги для достижения заданного гранулометрического состава. Основная цель операции грануляции – сгруппировать мелкие частицы (размером - 0,25 мм) не более крупные частицы (часто размером + 2 мм) для получения окатышей [44]. В процесс окомкования и смешения материала создаются условия, которые помогают равномерно распределить частицы КШ, кокс и добавки, как это требуется для агломерированных продуктов. В настоящее время, подавляющую часть агломерата получают сейчас на ленточных агломерационных машинах системы Дуайта, Ллойда и Бенитта (Рисунок 1.3) [44]. Агломерационная машина состоит из непрерывного ряда движущихся тележек поддонов 1 с решетками. На верхней рабочей части машины паллеты проходят над вакуум-камерами 11, которые соединены с эксгаустером. Пустая паллета поднимается с нижней (холостой) части машины на рабочую, связанную с механизмом привода 12 агломерационной ленты, который, кроме того, обеспечивает и дальнейшее движение паллет по рабочей ветви. В головной части машины на пустые паллеты питателями 2, 3 укладываются сначала постель, а затем шихта с этого момента паллета проходит над вакуум-камерами 11 рабочей ветви. Зажигание шихты ведется при помощи стационарного газового горна 4, под которым паллета проходит приблизительно за 1 мин. Зона горения начинает здесь свое движение вниз. Одновременно паллеты движутся к загрузочному концу машины, Через 12-20 мин зона горения проходит всю высоту спекаемой шихты, достигая слоя постели. Скорость движения паллет выбирают таким образом, чтобы к этому моменту тележка

опрокидывалась, разгружая готовый агломерат с машины. Пустая паллета, движущаяся по наклоненным рельсам холостой части машины вновь направляется к головной части машины. Такая технология агломерационного процесса на ленточной машине принципиально не отличается от технологии спекания в чашевых установках [44].

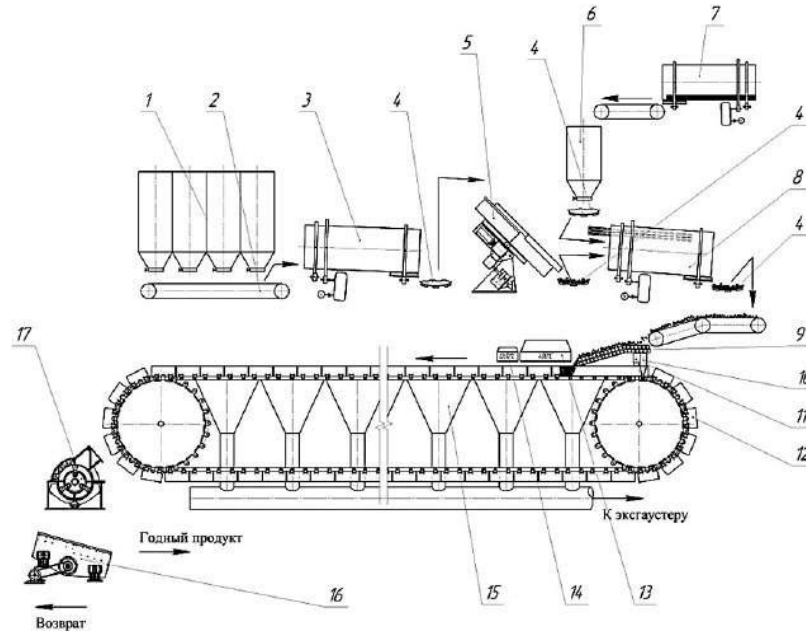


Рисунок 1.3 – Технологическая схема промышленного оборудования для производства агломерата: 1 –бункеры; 2 –транспортер; 3 – смесительный барабан; 4 – ленточный транспортер; 5 – тарельчатый окомкователь; 6 – коксовая (угольная) мелочь; 7 – стержневая мельница; 8 – барабанный гранулятор; 9 – роликовый укладчик; 10, 11 – бункера донной и бортовой постели; 12 –паллета; 13 – зона сушки; 14 –горн; 15 –вакуум-камера; 16 – грохот;

17 – роторная дробилка

Процесс спекания является основной технологией, позволяющей перерабатывать побочные продукты, производимые на металлургическом заводе и других объектах, поэтому в исследовании будет с имитирован процесс на лабораторном стенде. Процесс окомкования, спекание и агломерации является сложным и включает в себя различные физические и химические превращения. Используемое сырье для переработки может варьироваться в широких пределах, от железной руды и красного шлама до переработки пыли и флюсов. Поэтому, особое значение имеет разработка комплексных инструментов для принятия правильных технологических решений для эффективного проведения агломерации на всех этапах с учетом изменяющихся свойств сырья и его химического и минералогического состава, для того чтобы в конечном итоге получить продукт, соответствующий требованиям качества агломерата для использования в доменной печи [119]

Полученный агломерационный продукт должен выдерживать рабочие давления и температуры внутри доменной печи [78, 136, 217, 218]. Флюсующие материалы необходимы для эффективного образования шлака и получения агломерата с заданными металлургическими свойствами. Для большинства доменных печей агломерат представляет собой основной железосодержащий материал, подаваемый в доменную печь, который соответствует стандартной кусковой железной руде после операций рудоподготовки [78, 136, 217, 218].

Повышение производительности доменной печи, зависит также от газопроницаемости агломератов, содержания влаги и примесей (сера, мышьяк, фосфор и летучие вещества), которые, как правило, всегда присутствуют в железной руде.

В настоящее время предъявляются жесткие требования к качеству всего цикла термической обработки руды железной руды. Продукт агломерации должен иметь достаточно высокую прочность, массу, пористость и стабильный химический состав [50].

На процесс агломерации влияет множество факторов, которые необходимо учитывать при разработке новой технологии.

Химический и минералогический состав агломерата зависит от исходных компонентов шихты, кислотности шихты и расхода топлива на процесс. Эти вопросы достаточно изучены в технической литературе [120, 129, 131, 162, 171]. Проведено ряд исследований, по изучению влияния химического состава смеси на образование расплава и реакции ассимиляции. Известно, что даже небольшие изменения химического состава железных руд или шихтовых материалов могут вызвать значительные изменения в фазообразовании во время спекания [130]. В частности [130], гематитовые руды более реакционно способны, чем магнетит, и эти фазы с большей активностью участвуют в реакциях спекания с образованием синтетического агломерата.

Основными фазами, присутствующими в агломерате железной руды, являются: неассимилированные частицы железной руды, осажденные оксиды железа (магнетит и гематит), богатые кальцием силикаты, и сложные фазы феррита и силиката кальция (Рисунок 1.4).

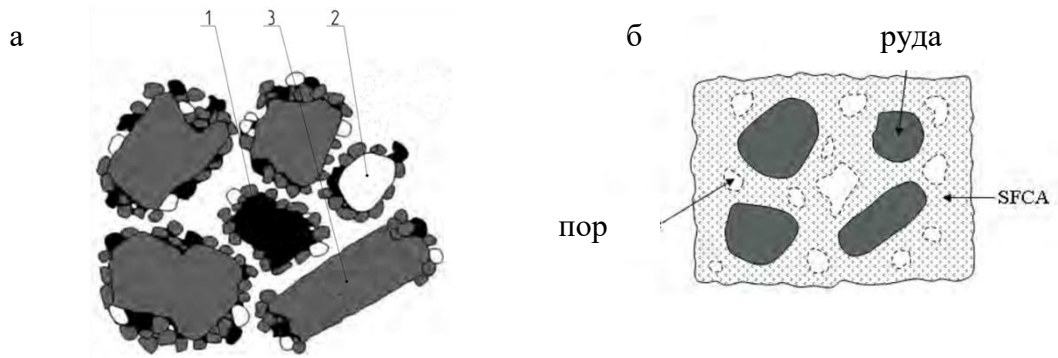


Рисунок 1.4 – Схема типичной смеси железорудной мелочи (а) 1 - кокс; 2 - руда; 3 - известняковый флюс, и типичного железорудного агломерата (б) [171, 187]

Если исходить из условий стабилизации фаз двухкальциевого силиката, то можно ориентировочно оценить величину рН. Основой математической модели для зависимости прочности агломерата от его кислотности, в первом приближении, служит кривая Стирлинга [59].

Промышленная и экспериментальная практика показала, что наиболее распространенная массовое соотношение $\text{CaO} / \text{SiO}_2$ крайне нежелательно для процесса агломерации. Это объясняется полиморфизмом двухкальциевого силиката Ca_2SiO_4 [17], поскольку его фазовый переход от β -модификации к γ -модификации сопровождается 10-процентным увеличением объема вещества. Этот процесс может происходить в теле железорудного агломерата уже при температуре около 675°C , когда он находится в твердом состоянии после спекания шлаковым остатком при температуре около 1200°C . Возникающее внутреннее напряжение приводит к размягчению и разрушению агломерата (Рисунок 1.5) [132].

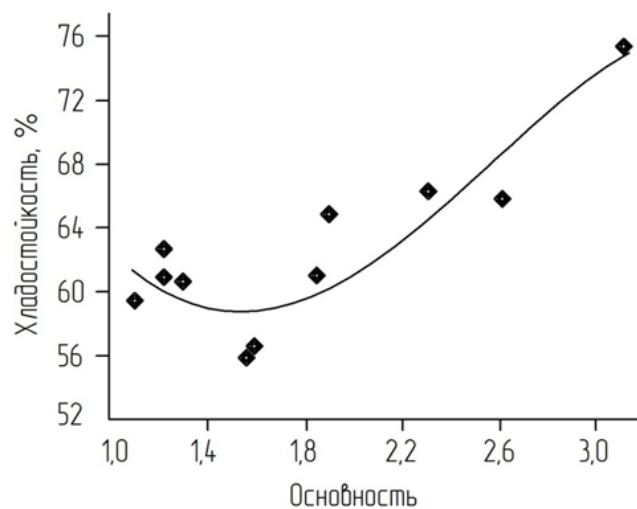


Рисунок 1.5 – Влияние основности на прочность железорудного агломерата [132].

Пористость агломератов. Гранулометрический состав железной руды является определяющим параметром, который определяет размер агломератов или

псевдочастиц, и влияет на пористость. Увеличение пористости и проницаемости агломерационного слоя может повысить скорость воздушного потока и скорость фронта пламени через весь агломерационный слой, что приведет к увеличению скорости процесса [65, 100, 199].

В работе [100] изучается влияние плотных крупных частиц на проницаемость агломерационного слоя. Результаты исследования показали, что наличие крупных частиц улучшает проницаемость агломерата и формирует области с низкой плотностью вокруг частиц. Следовательно, скорость потока газа и скорость фронта пламени увеличиваются по сравнению с другими частями агломерационного слоя, что приводит к высокой скорости спекания, особенно вокруг самих крупных частиц. Избыточное количество мелких частиц приводит к образованию плотных спеков и агломератов, что ухудшает проницаемость слоя, в то время как избыток более крупных частиц приводит, к ухудшению характеристик спека, и локальным разрушениям агломерата [64].

Umadevi и др. [64] обнаружили, что производительность агломерационного обжига повышается с увеличением среднего размера частиц железной руды из-за увеличения скорости фронта пламени.

Использование красного шлама в качестве добавки к шихте для производства агломерата из железной руды ранее исследовалось в нескольких работах. Утков В.А. [201] указал, что добавление до 2% красного шлама в агломерационную шихту улучшает прочность агломерата, снижает пылевыведение, увеличивает производительность и снижает расход кокса при работе доменной печи. Кроме того, использование КШ вместо бентонита при агломерации железной руды способствует увеличению производительности агломашин на 5%.

Подгородецкий Г. и др. [170] утверждали, что увеличение количества слабощелочного красного шлама при спекании железной руды способствует образованию кристаллической ферритной фазы, что приводит к увеличению прочности агломерата и снижению его истирания. В Греции технология многократной переработки красного шлама для получения чугуна и минеральной ваты для использования в строительной отрасли изучалась на экспериментальной установке для агломерационного обжига [46]. Некоторые исследования использования красного шлама на агломерационной установке по производству железной руды показали, что добавление пыли с красным шламом к загрузке смеси из железной руды позволит преодолеть проблемы, возникающие при добавлении шихты в агломерационную загрузку, такие как уменьшение содержания железа, качество поверхности агломерата и прочность [114, 144, 190]. Трушко В.Л., Бажин В.Ю. и др. [16] обнаружили, что

замена исходного концентрата железной руды 2 мас.% красного шлама увеличивает общую прочность агломерата, что сказывается на эффективности процесса. Было также обнаружено, что при повышении содержания Al_2O_3 в шихте доменной печи облегчается перенос присутствующих щелочных соединений в фазу шлака. В целом, перенос щелочей в шлак снижает вязкость шлака и снижает содержание серы в чугуне. С другой стороны, было изучено влияние добавок КШ на типы и состав фаз, образующихся в полученном агломерате [197]. Сообщалось, что аморфные силикатные связующие в агломерате, за счет ионообменной реакции, заменяются кристаллами феррита с повышенным процентным содержанием КШ, что, следовательно, увеличивает прочность полученного агломерата.

В работах Логиновой И.В. и Шопперта А.А. [8] обсуждаются вопросы эффективной утилизации красного шлама. На сегодня это самые перспективные решения в данной области наук.

Основным недостатком КШ является его высокая щелочность (содержание натрия, кальция и калия), которая считается основной причиной отсутствия промышленного применения отходов глинозема в качестве шихты в доменном процессе. С другой стороны, на некоторых заводах существуют технологии для снижения количества щелочей. Так, на Уральском алюминиевом заводе в настоящее время остатки красного шлама обрабатываются известковым молочком в проточном канальном реакторе, по называемой технологии выщелачивания [190].

Ранее в работе [144], что для достижения стационарного режима работы доменной печи, агломерат железной руды должен иметь такое же высокое содержание, как железо, с ограничением по содержанию Na_2O (ниже 0,5%), содержанию Al_2O_3 (ниже 5%), Содержание TiO_2 (менее 3%) с минимальным содержанием вредных примесей, таких как S, P, Zn. Кроме того, он должен иметь приемлемое соотношение кремнезема, кальция и глинозема для облегчения работы доменной печи. В этом исследовании, чтобы выполнить эти требования, максимальная добавка КШ к агломерационной шихте железорудного концентрата была определена на уровне 10%.

1.4 Процессы окомкования я красных шламов

Процессы окомкования железной руды с получением высокопрочных окатышей, является важным условием для получения агломератов. Гранулометрический состав красных шламов имеет очень широкий спектр, и в его составе на 30-40% присутствуют мелкодисперсные фазы в виде пыли. Для получения высокопрочных окатышей

недостаточно простого смешения, и необходим ввод значительного количества связующих компонентов [80].

Существует множество способов гранулирования и окомкования, но имеет один физический смысл, когда после вращения частиц, увеличивается число контактов с ростом диаметра гранул. Далее поток (слой) гранул транспортируется на конвейерной решетке проходит через операции сушки, окисления, спекания, и попадает зону охлаждения. При большом объеме печей эти процессы могут проходить в одном агрегате. После этого гранулы загружаются в поворотную печь для спекания, и таким образом, достигается более гомогенная поверхность окатышей для последующей их агломерации. В процессе исследования в лабораторном масштабе будет повторяться подобный цикл для получения образцов окатышей [71].

По стандартной технологии большинство окатышей рециркулируют в доменную печь на колошниковую решетку [197]. В Египте, процесс получения железорудного агломерата встречает серьезные экологические проблемы, из-за его вредного воздействия на окружающую среду, особенно из-за выбросов пыли и диоксинов [72]. Во время процесса спекания, очень трудно отделить основную часть продукта от вредных примесей и щелочей. Пылевидные отходы и мелкодисперсные вещества проблематично утилизировать не только из-за их небольшого размера частиц, но и из-за высокого содержания нежелательных примесей, чтобы сделать дальнейшую переработку экономичной.

В последние годы, когда стоимость захоронения на свалках возросла из-за отсутствия земли и возрастающих экологических ограничений, переработка этих твердых побочных продуктов связана не только со снижением затрат на захоронение, но и с извлечением ценных металлических фракций. Как отмечает в своих работах Пягай И.Н., [11, 12] в красном шламе концентрируются ряд редких и редкоземельных элементов (скандий, иттрий, эрбий, иттерий и др.), и их извлечение стало почти необходимостью [26, 118].

Технология холодная агломерации считается процессом, наилучшим образом, подходящим для переработки мелких фракций красного шлама алюминиевой промышленности, как с комплексной точки зрения, так и относительно технических, экономических и экологических аспектов [170]. Метод агломерации с холодной связью обычно достигается одним из двух способов: брикетированием или окомкованием.

При мокром способе смешения жидкость действует как связующее вещество. Влажные агломераты могут существовать в ряде различных случаев в зависимости от количества и объема присутствующей жидкости - связующего. Механизм связывания

частиц при помощи ньютоновских сил был описан ранее в работах Конвей-Джонсом, (Рисунок 1.6) [152][94].

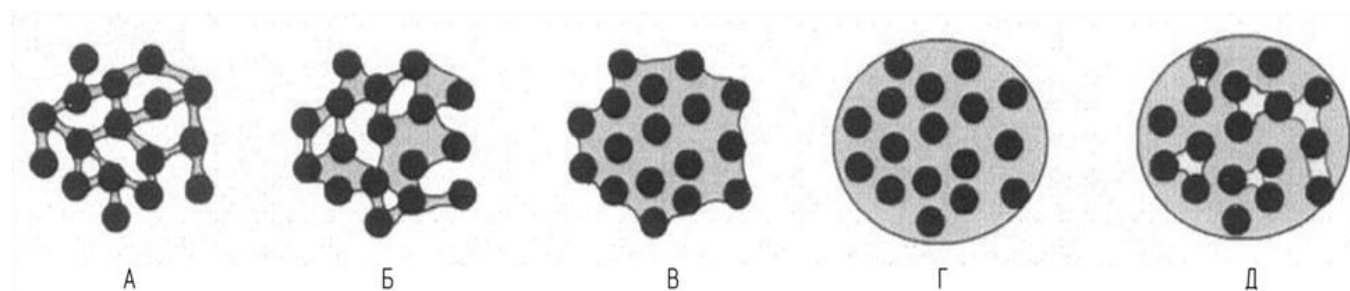


Рисунок 1.6 – Механизмы связывания частиц для получения окатышей: А - мятниковый; Б - фуникулерный; В - капиллярный; Г- каплевидный; Д – псевдокаплевидный [53]

Между частицами порошка образуются капельные связи за счет поверхностного натяжения адгезионных сил в системе «жидкое-твердое», так что они удерживаются вместе для формирования окатыша. Размер частиц, структура гранул, содержание влаги и поверхностное натяжение жидкости определяют величину этих межчастичных сил. Механизмы связывания в процессе агломерации классифицируются на пять механизмов [169], которые ответственны за связи во время и после гранулирования. Окатыши в процессе обработки подвергаются частичному плавлению, химическим превращениям, отвердеванию связующих, рекристаллизации фаз. При этом, в их структуре возникают адсорбционные слои (3 нм толщины), жидкие мостиковые слои при разнице капиллярного давления [53, 169]

Внутри окатыша возникают устойчивые связи между твердыми частицами под воздействием молекулярных силы ван-дер-ваальсовых сил при нагреве устанавливаются химические связи. В случае различной полярности частиц действуют электрические силы (электростатические, электрические двойные слои, лишние заряды) магнитные силы, образованием блокирующих инертных слоев (стекловидных фаз) [169].

Представляет интерес ввод в шихтовую массу агломерата наполнителя. Если это углеродный наполнитель, то он несет в себе комплексную функциональную нагрузку. С одной стороны, за счет развитой поверхности идет связывание и упрочнение с частицами красного шлама, а с другой, стороны во время термообработки, углерод действует как восстановитель, и через фазовые переходы, образованные продукты могут создавать устойчивый прочный каркас внутри агломерата. В этом случае, такой окатыш можно считать композиционным материалом [197], содержащим смесь мелких частиц железосодержащего оксида и углеродистого материала (уголь / кокс / полукокс), которому придается достаточная прочность для последующей обработки с

помощью технологий связывания угля [69]. Окатыши должны иметь достаточную прочность, чтобы выдерживать высокие температуры и нагрузки во время восстановления в печи.

Традиционное производство окатышей является предварительным процессом [79] перед термообработкой и агломерацией, в первую очередь для придания сырьевой массе единого размера с плотной поверхностью. С другой стороны, существуют технологии холодных связей (холодное прессование) [31], для создания прочных гранул, который становится все более и более популярным сейчас по всему миру. Адгезия частиц и увеличение диаметра гранул в «холодном» процессе происходит за счет физико-химических изменений связующего при низкой температуре, когда свободные частицы руды остаются нетронутыми, что способствует уменьшению количества окатышей. Количество связующего обычно составляет от 10 до 12% по массе руды [179]. Для получения достаточно прочной структуры, связующее и концентрат должны иметь высокую удельную площадь поверхности.

Подготовка рудно-угольных композитных окатышей может осуществляться по технологии холодной склейки, когда связывание окатышей включает в себя смешивание мелочи железной руды и угольной массы подходящего размера с рациональным вяжущим связующим, обладающим свойствами гидравлического затвердевания и окомкования смеси. Окатыши формируются в процессе холодного склеивания из-за физико-химических изменений связующего в условиях окружающей среды или сушке. Вяжущим материалом является тот материал, который обеспечивает мостиковые связи между частицами [133, 223], и таким образом увеличивает прочность для сырых и обработанных окатышей связанных частиц.

Вяжущие вещества широко используются в технологических операциях подготовки к процессу агломерации и доменной плавки [71], таких как брикетирование и окомкование, чтобы гарантировать, что агломерат будет обладать желаемыми свойствами в отношении последующих операций транспортировки и переработки. Эти свойства зависят от требований конкретной операции и установке [71, 164]. В некоторых случаях связующие вещества (органические и неорганические) могут выполнять как химическую, так и физическую функцию.

Связующее в композитном окатыше из красного шлама удерживает оксид железа и углеродные частицы вместе и обеспечивает необходимую прочность при последующей обработке. С другой стороны, любое добавление неорганического связующего в композитные окатыши может увеличить содержание примесей в них. Поэтому при гранулировании железной руды иногда предпочтительнее использовать

дорогостоящее органическое связующее, которое при затвердевании образует окатыш без примесей. Высокотемпературная обработка композитных окатышей нецелесообразна, поскольку она приведет к уменьшению объема, растрескиванию и повышенной пористости окатыша. Кроме того, основное преимущество композитной гранулы при холодной обработке, это низкие энергозатраты.

Существуют различные типы связующих для производства окатышей. В качестве неорганических вяжущих веществ используются бентонит, цемент, порошок губчатого железа, известь, гашеная известь и кремнезем. В своей работе, Ман [80] изучал эффекты влияния размера частиц, диаметра окатышей, количество бентонита, скорости измельчения в композитных окатышах красного шлама и угля. Было установлено, что повышение прочности при сжатии окатышей красного шлама композита происходит за счет увеличения влажности гранул и количества бентонита. Количество бентонита составило менее 2%, а прочность на сжатие окатышей красного шлама увеличилась, очевидно это связано с увеличением содержания бентонита. При содержании бентонита более 2% влияние содержания бентонита на повышение прочности на сжатие композитных окатышей из красного шлама и угля было ниже допустимых значений. Бентонит вводится на стадии подготовки суспензии, и используется в качестве связующего для окомкования с целью обеспечения достаточной прочности окатышей.

Портландцемент считается наиболее часто используемым связующим веществом при брикетировании мелкодисперсных промышленных отходов, которые богаты железом. К преимуществам агломератов на цементной связке относятся хорошие прочностные характеристики, благоприятные при работе с порошками, предотвращение образования токсичных газов, возможность добавление углеродистого материала, улучшающего кинетику редуцирования и позволяющего перерабатывать углеродистые побочные продукты, а также экономия энергии, так как производство агломератов на холодной связке не требует столько энергии, сколько при процессе спекания [143, 179].

Су и др. в 2004 году в своей работе [195] провели исследования по рециркуляции конвертерного шлама и пыли, а также масляной мельничной окалины путем холодного окомкования с использованием цемента в качестве связующего вещества.

Robinson и др. в своем исследовании [82] сообщил, что в экспериментальных исследования с использованием окатышей с холодной связью для конвертерного передела масса связующих составляла 2-3%, так как дальнейшее увеличение этой части,

приводит к увеличению содержания серы, а также объема шлака из-за наличия цемента. Во время нагревания и восстановления в брикетах с цементным наполнителем проходят переходные реакции превращения гидратированного цемента в силикат кальция и оксид кальция. Изменение состава компонентов шихты заключается в том, что гидрофобные вещества, такие как коксовая мелочь, не приводят к образованию сильной связи между частицами и цементной матрицей, что приводит к появлению брикетов с низкой прочностью [191].

В отличие от неорганических вяжущих веществ, *органические вяжущие вещества* обладают неотъемлемым преимуществом, заключающимся в том, что они удаляются во время обжига и, следовательно, не загрязняют продукт. К числу органических вяжущих относят связующие материалы на основе крахмала; декстрин, мелассы, декстрозы и дегтя.

Abdel-Gawad в своей работе [29] изучили возможности применения различного количества вяжущих для изготовления ильменитовых (титансодержащих) брикетов. Результаты показали, что при оптимальном количестве добавленной мелассы 1,5 мас. % и давлении 294,3 МПа прочность при испытаниях на сжатие и разрушение падающего груза увеличилась на 15-20%.

Agrawal и др. [31] сообщили, что прочность окатышей из рудно-угольных композитов увеличилась в 2 раза для каждого окатыша с использованием декстрина в качестве связующего вещества. Небольшое количество фенол формальдегида было успешно использовано для улучшения характеристик окатышей.

Определение качества окатышей включает в себя определение химического состава, гранулометрического состава и механических свойств, и других особых условий, таких как холодная прочность, редуцирование, дезинтеграция, размягчение и низкие температуры плавления. Наиболее важным свойством всех типов агломератов является их прочность. Для определения прочности агломерата часто экспериментально моделируются реальные напряжения, которые могут возникать в агломератах во время доменной плавки.

1.5 Основные характеристики восстановительных процессов во время агломерации железосодержащих материалов

Металлургия чугуна и стали является одной из самых крупных по объему выпуска отраслей в мире, для его устойчивости данной отрасли необходимо пополнение ресурсной базы железосодержащей руды и концентрата [1,2]. В последние годы в связи с уменьшением минерально-сырьевой базы, и снижением общего содержания железа в руде, многие исследователи сфокусировали свои усилия на

решение проблем вовлечения в металлургический процесс отходов производства, полупродуктов в виде шлаков, пыли газоочистных сооружений и шламов [26, 54, 73]. Наибольший интерес, представляет вовлечение в процесс плавки для черной металлургии красного шлама (КШ), который образуется, как полупродукт, при производстве глинозема Байеровским способом из бокситов [6,7]. Главным показателем для этого является содержание железа, которое в КШ доходит до 50-70%, и содержится в основном в виде Fe_2O_3 [8]. В соответствии с глобальными отчетными данными общее количество КШ в накопителях и полигонах в мире оценивается приблизительно 1,5 млрд. тонн [8]. В России ежегодный прирост отходов глиноземного производства составляет в 7-8 млн. тонн, которые в основном сосредоточены в шламохранилищах (шламовых полях) на территории Свердловской области (Уральский регион), при общем их объеме 600 млн. тонн. Таким образом, красные шламы в виде забалансовых материалов глиноземного производства в значительных объемах, могут рассматриваться, как дополнительный источник шихтового материала для получения чугуна и стали, при этом решается экологическая проблема за счет снижения объемов шламовых полей на производственных территориях алюминиевых предприятий [26, 42, 170].

Так как, железо в красных шламах присутствует как в оксидной, так и гидроксидной форме, представляет научно-технический интерес проводить переработку с учетом фазовых переходов в восстановительной среде [11]. Многие исследования по переработке отходов направлены на разработку способов утилизации с учетом многокомпонентного состава КШ для получения различных функциональных материалов [9], например, таких как строительные материалы [12–15], краски и пигменты [12], катализаторы [122], сорбенты [17], или избирательно выделенные оксиды титана, алюминия, кремния и железа [36, 38, 63, 127, 198] для дальнейшей переработки. Анализ показывает, что наиболее перспективным и эффективным с точки зрения решения экологических задач представляется прямое восстановление некоторых металлов из оксидов [134, 135, 201].

Проведенные ранее лабораторные эксперименты на пилотных установках [25], указывают на возможность избирательного восстановления металлов из боксита, например с углеродом. Однако, по причине различного соотношения твердой и жидкой фаз и многокомпонентной шихты при увеличении объемов переработки бокситов этот процесс становится экономически нецелесообразным. Существуют технологии [118], когда при переработке происходит большое количество парниковых выбросов в виде

CO и CO₂ (электролиз алюминия), которые можно использовать их для попутной обработки для проведения карбонизации, с целью снижения содержания натрия.

Таким образом, если красный шлам считать полупродуктом, прошедшим предварительную подготовку при получении глинозема, то, наиболее перспективно организовать процесс получения окатышей, совмещенный с обработкой газами для получения восстановленных продуктов, которые могут выполнить функцию для упрочнения продуктов переработки [89, 135, 154, 177].

Известно [138], что скорость восстановления оксида железа значительно выше, если окатыш содержит смесь оксидов и углеродных наполнителей. Кинетика восстановления повышается за счет присутствия восстановителей в смеси, что приводит к сокращению расстояния для диффузии продуктов восстановительная и наличию большого количества свободных участков реагирования. Как утверждает в своих работах Герасимов А.М. и др., при восстановлении окатышей, включающих железную руду и уголь, происходит увеличение количества летучих веществ [4] за счет пиролиза угля. Летучие вещества состоят в основном из газовых фракций - углекислого газа и пара. При температуре выше 800°C углеводороды быстро распадаются на водород и углерод. Следовательно, при пиролизе угля образуется восстановительная газовая среда, и восстановление оксида железа происходит в результате реакции CH₄, CO и CO₂.

Общий процесс восстановления характеризуется несколькими этапами отдельных процессов, представляющих различные лимитирующие стадии в общей скорости реакции. Разность потенциалов, придает процессу восстановления первоначальный эффект, при этом процессы идут последовательно друг с другом. Следовательно, основная часть разности потенциалов расширяется в области наибольшего сопротивления реакционному механизму, который в свою очередь определяется термодинамическими условиями протекания той или иной реакции восстановления и ее потенциалом [104]. Чем выше единичное сопротивление, тем больше скорость, определяющая его для развития всего процесса. Поскольку, свободная энергия, соответствующая различным механизмам, изменяется в зависимости от выбора экспериментальных условий и типа руды, отдельные реакционные зоны с лимитирующей стадиями могут быть по-разному распределены по местам расположения руды [156].

Поскольку лимитирующие стадии, соответствующие различным механизмам, изменяются в зависимости от выбора условий эксперимента и типа руды, некоторые фазы могут быть по-разному распределены по объему всего агломерата [169].

Таким образом, из рисунка 1.7 видно, что механизмы восстановления включают в себя диффузию водорода через пограничный слой и через макропоры руды; межфазовые реакции; диффузию водяного пара через микропоры и через пограничный слой окатыша и процесс заканчивается миграцией Fe^{+2} к месту зарождения частиц железа.

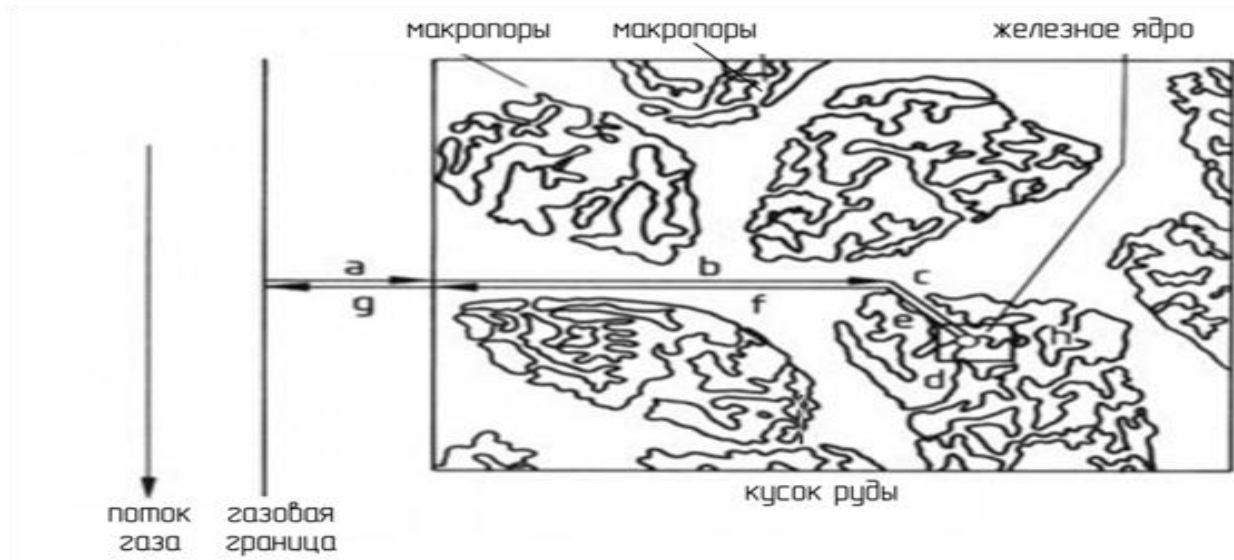


Рисунок 1.7 – Механизм восстановления железосодержащих фаз [156]

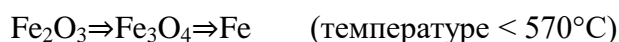
a - диффузия водорода через пограничный слой; b - распространение водорода через макропоры руды; c - диссипация водорода через микропоры руды; d - межфазные реакции; e - диффузия водяного пара через микропоры; e - диффузия водяного пара через макропоры; f - диффузия водяного пара через пограничный слой; g - миграция Fe^{2+} и $2e^-$ к центру

Железо, полученное прямым восстановлением из оксидов в объеме агломерата, в конечном итоге играет значительную роль в плавильных процессах черной металлургии. Прямое восстановление оксида железа из красного шлама происходит при твердогазовой реакции, например, твердого углерода, газов CO , CO_2 , и водорода H_2 , на различных стадиях, как показано ниже:

I II II



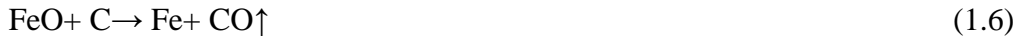
I II



Реакции, которые участвуют в восстановлении гематита, следующие [103, 149]:

Известны работы [154], по исследованию процессов восстановления оксидов железа красного шлама с использованием твердого углерода взаимодействие примесей с восстановлением железа. Восстановление оксида железа красного шлама у углерода происходит несколько этапов путем прямых и побочных реакций следующим образом:

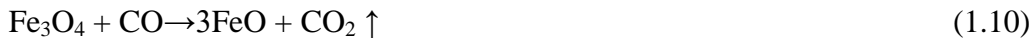
1 Этап – Прямое восстановление включает реакции оксидов железа с углеродом (1.4) - (1.7):



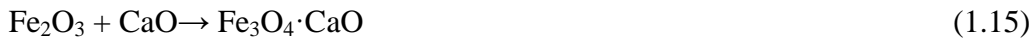
Побочная реакция Будуара с образованием CO_2 и генерации CO (1.8):



2 Этап – Прямое восстановление включает удаление кислорода из оксидов железа вместе с углекислым газом (1.9) - (1.11):



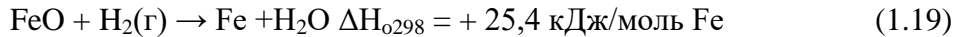
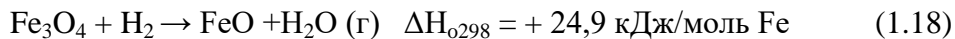
3 Этап – Возможные химические реакции, возникающие в процессе (1.12) - (1.16):



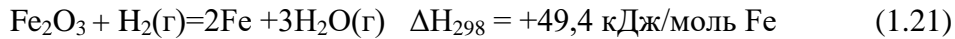
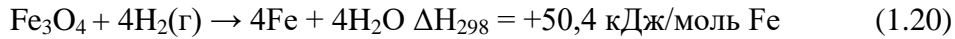
Из уравнений 1.4 - 1.6 можно увидеть, что оксиды железа могут быть преобразованы в металлическое железо со следующей последовательностью $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$. Металлическое железо при резком нагреве может быть в Fe_3C через дальнейшую реакцию карбидообразования. Косвенное снижение доли гематита связано с образованием монооксида углерода, которое происходит при относительно более низкой температуре по сравнению с твердым углеродом. Свободное изменение энергии реакции Будуара представлено формулой 1.8, и указывает на равновесный характер реакции при увеличении частичного давления оксида углерода при температурах выше 700°C . Следовательно, эксперименты необходимо проводить при температуре выше 700°C , поскольку газообразные продукты в основном включают в себя оксиды углерода.

Газообразный водород может восстанавливать оксид железа до более низкой степени окисления при образовании водяного пар [105, 117]. Процесс проходит в три этапа, когда восстановление начинается при нагреве более 800°C , а основные фазовые

переходы происходят в две стадии до температуры. До температуры $T < 900^\circ\text{C}$ проходят следующие реакции (1.17) - (1.19):



Для интервала температур $T > 1100^\circ\text{C}$ (1.20)- (1.21):



На диаграмме Баэра – Гласснера (Рисунок 1.8) [156] показаны области стабильности для оксидов железа и железа в зависимости от температуры и исходного состава смесей, и соотношении $\text{CO} - \text{CO}_2$ или $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Другие оксиды, кроме оксидов железа, отсутствуют. Для удобства оценки параметров процесса эта диаграмма предпочтительна, поскольку объем и состав отходящих газов выражается в объемных процентах, а не в значениях парциального давления. В дополнение к областям стабильности оксидов железа, реакция Будуара идет по следующему пути (1.22):



Продукт реакции является пористым, и процесс контролируется химической реакцией на границе раздела фаз в объеме прореагировавшей фракции (1.23) [178]:

$$1 - (1 - R)^{(1/3)} = kt \quad (1.23)$$

Если продукт реакции имеет высокую плотность, процесс контролируется диффузией через слой продукта. В этом случае применяются два уравнения: -

Уравнение Джандера (1.24) [172]:

$$(1 - (1 - R)^{(1/3)})^2 = kt \quad (1.24)$$

Также уравнение Кранка, Генстлинга и Браунштайна (1.25) [172]

$$1 - (2R/3) - (1 - R)^{(2/3)} = kt \quad (1.25)$$

При средней пористости продукта агломерации скорость диффузии через слой равна скорости прямой химической реакции на границе раздела фаз. В этом случае уравнение (1.26) скорости будет иметь вид: -

$$K/6 [3 - 2R - 3(1 - R)^{2/3}] + D/r_0 [1 - (1 - R)^{1/3}] = kt \quad (1.26)$$

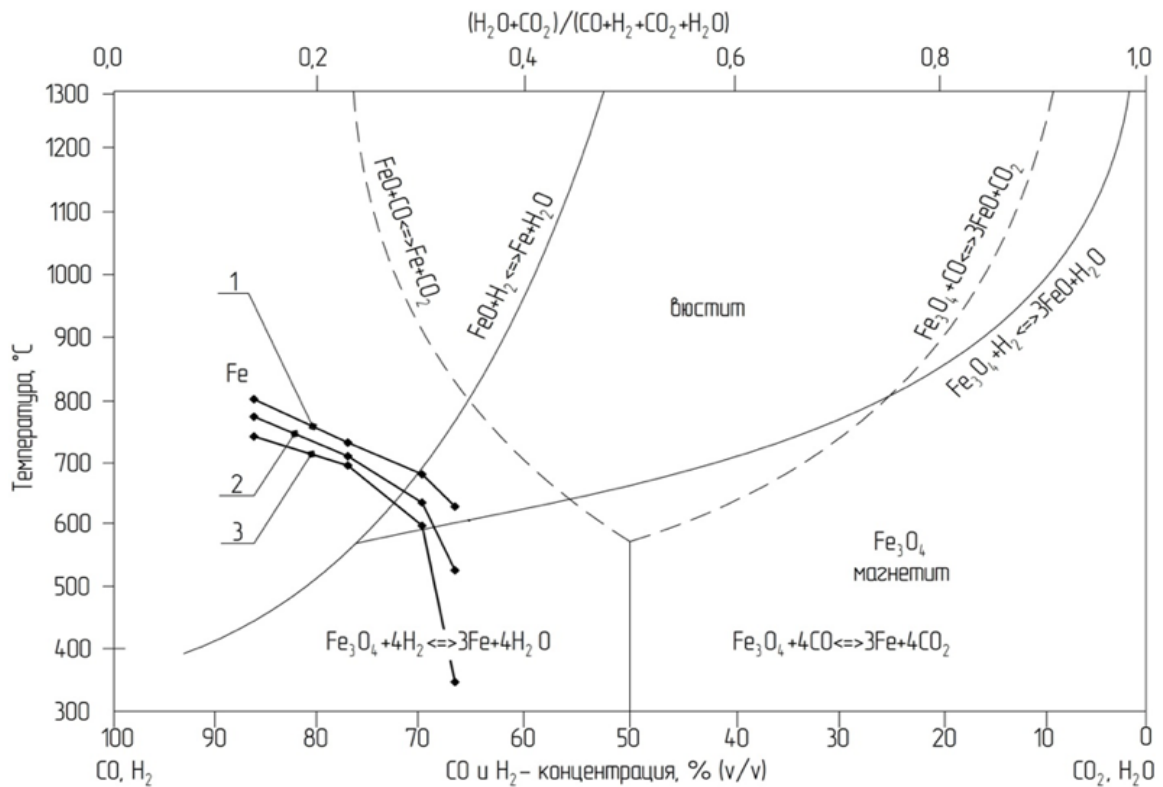


Рисунок 1.8 – Диаграмма Баэра - Гласснера [156]

1. Кинетика твердотельного процесса прямого восстановления

Восстановление оксида железа до металлического железа происходит через различные кинетические фазы, одна из которых является самой медленной фазой, которая контролирует общую скорость реакции [146]. В работе [219] предложены различные математические модели уравнений (1.27) - (1.29) для представления различных этапов регулирования скорости процесса, которые приведены в Таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Кинетические модели реакций с различными степенями регулирования скорости

Уравнение		Контрольный этап
$-\ln(1-R) = kt$	(1.27)	Химически контролируемый
$1-(1-R)^{1/2} = kt$	(1.28)	Химически контролируемый
$R + (1-R) \ln(1-R) = kt$	(1.29)	Контролируемая Диффузия

2. Влияние температуры на скорость реакции

Большинство элементарных реакций являются термически активными процессами. Было обнаружено, что константа скорости реакции правильно представлена законом Аррениуса и поэтому экспоненциально изменяется с температурой (1.30):

$$K = A \cdot e^{(-E_a/RT)} \quad (1.30)$$

Для общей реакции часто применяется закон Аррениуса в относительно большом диапазоне температур. Фактически, логарифм константы скорости представляет функцию $1/T$, и таким образом кривая может быть разложена на два или три отрезка прямой линии. Это указывает на то, что механизм, управляющий реакциями восстановления, различен [203].

Для исследования восстановительных процессов в смесях из красного шлама необходимо знать термодинамику в различных условиях нагрева, чтобы получить искомые свойства агломерата, а установить характерные реакции, которые зависят от состава и свойства красного шлама, поскольку они для различных глиноземных предприятий имеют существенные различия. В связи этим, в некоторых работах были учтены изменяющиеся термодинамические условия при изменении состава и свойств красного шлама [39, 41, 56, 125, 137].

Некоторые из аналитических методов, которые могут дать полную оценку процессов, происходящих при восстановлении красного шлама, считаются классическими методами термического анализа, такими как дифференциальный термический анализ (ДТА), термогравиметрический анализ (ТГА), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Современным методам термического анализа относят такие как механический термический анализ (МТА), динамический механический анализ (ДМА), диэлектрический анализ (ДЭА), термическая микроскопия, кондуктивная калориметрия. В настоящее время эти методы используются для определения характеристик поведения компонентов красного шлама [125, 221]. Различные исследователи [39, 121, 212] показали, что красный шлам может разлагаться на различные композиционные соединения в зависимости химического и минералогического состава.

Тепловые свойства (теплоемкость и теплопроводность) красного шлама обычно варьируются из-за различного химического состава и минеральных фаз красного шлама [41]. Поэтому, существует множество предположений и гипотез, например, таких как Антунес и др. [143], наблюдаемых при температурах 120-430°C, когда три стадии разложения связаны с дегидроксилированием соединений, содержащихся в красном шламе, разложением гетита на гематит, разложением гиббита на фазу глинозема, а также превращением бёмита в глинозём. В работе [148] обозначены следующие этапы разложения: (гетит - гематит), (гиббит - бехмит) и (бехмит - глюмин). Карбонат кальция обычно разлагается на CO_2 и CaO при 600-700°C. Дальнейшее разложение небольшого количества гематита на магнетит происходит при температуре около 827°C.

Сглаво и др. [189] утверждали, что трансформация анатаза в рутил при разложении силиката кальция, шанталита, канкринита, и реакции связанные с трансформацией $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{CSi}_3\text{O}_{15}$ возможны при температуре ниже 900°C . По данным Ляо и др. [189],[167] образование силикатов, восстановление оксида железа, силикон ферритов кальция алюминия, а также сложная реакция компонентов могут протекать при температуре выше 1000°C . Несмотря на множество разработанных технологий способов переработки красных шламов [2, 7, 15, 26, 40], продуценты черных металлов рассматривают материалы из красных шламов в качестве шихтовых силу разных обстоятельств и причин. В первую очередь, это наличие нежелательных примесей, виде оксидных соединений кремния, натрия и кальция [12], во-вторых, это низкая прочность брикетированного сырья, и третье, то большой коэффициент пыле уноса из-мелко дисперсного состояния исходного сырья. Все эти причины напрямую влияют на эффективность плавки работу металлургических печей [14, 116]. Наличие в исходном сырье фаз восстановленного железа обеспечивает снижение количества используемого кокса, и повышает экологические показатели за счет снижения пылеуноса [227]. Исследования, проводимые для решения задачи восстановления железосодержащих фаз, были в основном направлены на стабилизацию технологических параметров процесса, и снижение расхода энергии материалов [60, 140].

Большинство из подобных работ связаны с воздействием углеродных компонентов на железосодержащие фазы в основном для некомпактированных рудных материалов и порошков [80].

Представляет научно-практический интерес разработка технологии переработки красных шламов (КШ) процесса Байера для получения высокопрочных окатышей с высоким содержанием железосодержащей фазы для их последующего использования в качестве шихтовых материалов для металлургического процесса. Для решения поставленных задач необходимо изучить влияние температурных режимов на восстановительные процессы, происходящие в объеме каждого окатыша в зависимости от содержания связующих компонентов и коксовой мелочи. Предлагается для изучения процессов фазовых образований сформировать из комбинированной смеси (КШ+бентонит+углерод).

Ман и др. [135] изучали влияние температуры восстановления, размера частиц руды, диаметра окатышей и соотношения на скорость восстановления в красных глинисто-угольных композитных окатышах. Вывод исследования состоит в том, что скорость реакции восстановления быстро возрастала с увеличением температуры восстановления. Восстановление Fe_2O_3 с образованием Fe_3O_4 началось при температуре

700°C. При температуре 1100°C красный шлам угольные композитные гранулы с мольным соотношением углерода и кислорода 1:1 получили хороший результат восстановления. Появление ментального Fe и прозрачной пористой структуры указывало на то, что восстановление развилось в высокой степени.

В работе [18] были получены качественные окатыши из красного шлама Уральского алюминиевого завода. Данные этого исследования могут быть взяты за основу для исследования.

Сократить выбросы CO₂ и снизить инвестиционные затраты. Прямое восстановление гранул красного шлама с использованием H₂ становится все более эффективным способом извлечения железа из красного шлама [209]. Исследовали прямые восстановительные характеристики красного шлама и железорудных окатышей в различных атмосферах и температурах. Водород оказался одновременно и сильным восстановителем что приводит к увеличению скорости восстановления в присутствии H₂ существенно выше чем в атмосфере со выше 900°C - 1100°C.

Экспериментальные исследования прямого восстановления композитных гранул с последующей магнитной сепарацией являются эффективным способом извлечения железа из красного шлама. В работе [181] было показано, что можно получить железный концентрат при извлечении в него железа 61,85% и при содержании в нем железа 65,93%, а в других исследованиях сообщалось, что получены богатые железом концентраты с массовой долей Fe 90,3% и со степенью металлизации 94,8% [34, 226]. Однако эксплуатация этого способа практически и экономически невозможна из-за большого количества тепловой энергии и большой дозировки потока. Железо отделяют от красного шлама с помощью газообразного водорода в трубчатой печи с последующей магнитной сепарацией. Оптимальные условия, достигшие 87% для превращения гематита в магнетит, были в 2,5 раза выше стехиометрического запаса водорода, 480°C и 30-минутного времени восстановления, а при концентрации магнетита более 54% была получена концентрация магнетита [186].

1.5 Особенности обработки порошковых материалов и смесей микроволнами

В последнее время возник растущий интерес к микроволновому нагреву при обработке минералов и существует целый кластер исследовательских работ, в которых был исследован ряд потенциальных применений, связанных с микроволновой обработкой [Александрова Т.Н. и др.][37]. С помощью микроволнового излучения за счет объемной диффузии активно и полно проходят реакции восстановления оксидов металлов, сопровождающиеся регенерацией углерода [96].

Микроволновое излучение связано с любым электромагнитным излучением в диапазоне СВЧ-частот 300 МГц - 300 ГГц [91]. Бытовые и промышленные микроволновые печи обычно работают на частоте 2,45 ГГц, и соответствующей длине волны 12,2 см и энергии $1,02 \times 10^{-5}$ В [91]. Однако не все материалы могут быть быстро нагреты микроволновой печью, поскольку материалы можно разделить на три группы: проводники, изоляторы и поглотители [59].

Преыдушие исследования при использовании микроволновых печей проводились в лабораторном масштабе в Оулу университет (Финляндия) [158]. Для разработки промышленного экспериментального микроволнового аппликатора был необходимы дополнительные исследования диэлектрических характеристик минералов. В результате было определено, что микроволновая обработка улучшает высвобождение фракций железной руды за счет образования межзеренных трещин в структуре [193]. Разница в поглощении микроволновой энергии, сказывается на тепловом расширении и диэлектрических свойствах минералов, что приводит к образованию межзеренных трещин между минералами [97].

Магнитные свойства минералов, также могут быть улучшены с помощью микроволновой обработки [47, 98]. Воздействие микроволнового излучения на ряд минералов, например халькопирит, гематит и вольфрамит, показало значительное увеличение магнитной восприимчивости после воздействия 650 Вт микроволнового излучения [110]. Барани и др. [47] изучили влияние микроволнового излучения на магнитные свойства железной руды, и результаты работы показали, что микроволновое излучение оказывает значительное влияние на магнитные свойства железосодержащей руды.

Микроволны неионизированные от электромагнитного излучения состоят из электрического и магнитного поля, которые ортогональны друг к другу с длиной волны в диапазоне 1-1000 мм. Микроволновые частоты включают в себя три группы: сверхвысокая частота (от 300 МГц до 3 ГГц), сверхвысокая частота (от 3 ГГц до 30 ГГц) и сверхвысокая частота (от 30 ГГц до 300 ГГц) [86, 142]. Суть микроволнового излучения заключается в действии волновой энергии, которая преобразуется в тепловую энергию в зависимости от типа взаимодействия с исследуемым материалом. Обработка материала микроволнами зависит от его диэлектрических и магнитных свойств, так как компоненты электрического поля и магнитного поля взаимодействуют с материалом во время всего периода облучения [59]. Из рисунка 1.9 видно, как изменяется воздействие микроволн.

В последнее время многие исследователи изучали микроволновой процесс нагрева как альтернативный способ переработки промышленных отходов (мельничная окалина, шлак, пыль, шлам и т.д.) с целью рекуперации полезных элементов, таких как Fe, Zn и т.д. [68, 159]. Эти технологии включают в себя различные диапазоны температур для обработки. Соответственно, микроволновую обработку можно разделить на следующие группы:

- *низкотемпературная обработка*: предполагает использование микроволновой энергии при температурах ниже 500°C , например, в пищевой промышленности, деревообработке, текстильном производстве и производстве каучука;
- *средняя температура обработки*: область включает в себя использование микроволновой энергии при температурах от 500°C до 1000°C ; например - синтез углеродных нанотрубок, спекание керамики, плавление стекла, нагрев и спекание металлического порошка;
- *высокотемпературная обработка*: область включает в себя использование микроволн при температурах выше 1000°C , таких как обработка керамики высокой плотности, соединение сыпучих металлов и облицовка.

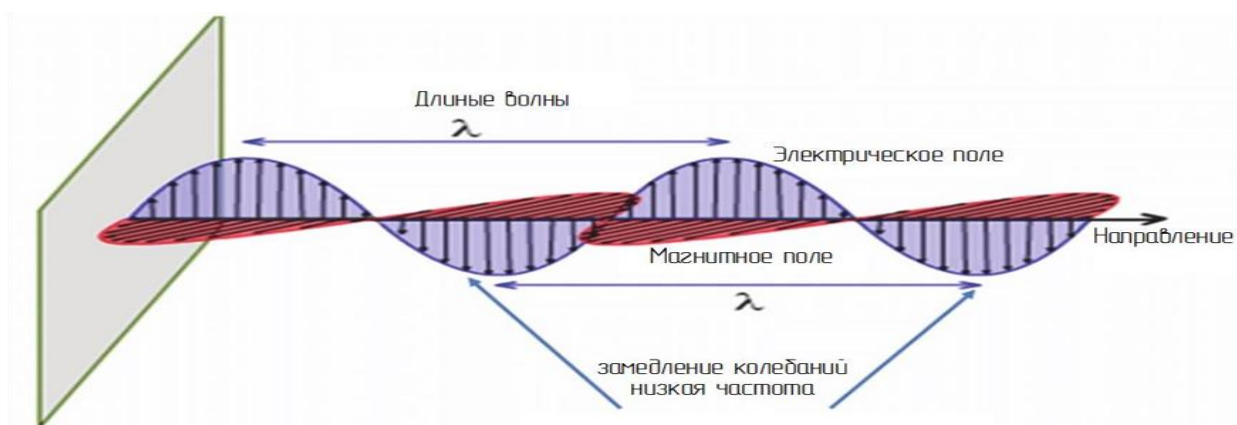


Рисунок 1.9 – Микроволновое электромагнитное излучение

Микроволны вызывают молекулярное движение за счет миграции ионных видов или вращения дипольных видов, и нагрев материала зависит от его диссипативного коэффициента, который представляет собой отношение коэффициента диэлектрических потерь или уровня диэлектрической проницаемости материала [47, 86]. При микроволновом нагреве принимается во внимание способность некоторых материалов поглощать электромагнитную энергию в микроволновом спектральном диапазоне и преобразовывать ее в тепло. Материалы с восприимчивостью к энергии микроволн можно разделить на три группы (Рисунок 1.10).

1. Материалы могут быть прозрачными для микроволн (например, кремнезем), и относятся к классу изоляторов, что означает, что микроволны легко проходят через вещества. Изоляторы часто используются в микроволновых печах для поддержки нагреваемого материала.
2. Отражающие материалы (например, металлы) классифицируются как проводники, что означает, что микроволны отражаются от поверхности, и поэтому не нагревают металлы. Проводники часто используются в качестве кабель проводов (волноводов) для микроволновых печей.
3. Материалы, которые являются отличными поглотителями микроволновой энергии, классифицируются как диэлектрики (такие, как оксиды металлов, т.е. гематит, магнетит и большинство сульфидов).

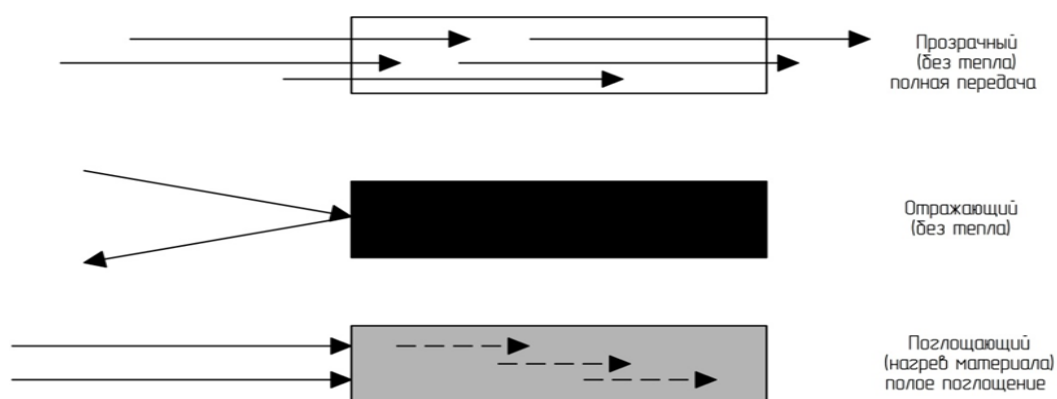


Рисунок 1.10 – Взаимодействие материалов при микроволновом излучении

В настоящее время, микроволновая обработка стала уникальным, эффективным и чистым способом теплового и энергетического воздействия на материалы, и активно применяется в химии и пищевой промышленности, медицинском лечении и диагностике, а также в различных областях обработки материалов, таких как сплавы, керамика, соединение материалов, порошковая металлургия и т. д. [55, 58, 64, 96]. Микроволновые технологии это процессы, которые были разработаны недавно, и в настоящее время являются привлекательной передовой междисциплинарной областью [157, 160, 192, 202, 213]. Использование преимуществ микроволнового нагрева и является передовой альтернативой обычному нагреву, поскольку микроволновая энергия поглощается на молекулярном уровне, учитывая ее высокую тепловую эффективность, благодаря объемным, экологически чистым и селективным особенностям нагрева, где тепло может генерироваться прямо внутри материалов [43, 188].

Это преимущество было использовано при разработке новой технологии производства чугуна и стали и переработке отходов производства в работах [32, 92]. Применение СВЧ-энергии в металлургии можно проследить до 1960-х годов, когда был выдан патент на СВЧ-обработку железных руд [77]. В 1996 году Чжун др. [224] сообщили, что при использовании микроволнового нагрева для карботермического восстановления композитных зеленых шаров, изготовленных из угля и магнетитового концентрата, когда было получено значительное увеличение скорости восстановления и получен чистый продукт без содержания мелкой пыли. По мнению авторов, более 90% восстановления железной руды может быть достигнуто примерно за 10 мин при 1000°C с 20%-ым содержанием стехиометрического углерода.

В 2015 году Сингх и др. представили состояние и тенденции микроволновой обработки материалов и их применения, в то время как Агравал [32] рассмотрел последние достижения в области обработки материалов с использованием микроволн. Автор также сосредоточился на обзоре процессов выплавки стали с использованием новой микроволновой технологии, и отмечает, что выбросы CO₂ могут быть сокращены на 50% по сравнению с обычными типовыми технологиями.

Омран и др. [101] изучали влияние микроволновой обработки на образцы египетской железной руды, подвергнутые далее процессу влажной магнитной сепарации. Магнитная сепарация обработанных СВЧ образцов, по сравнению с необработанными образцами железной руды показала, что извлечение железа увеличилось с 39,54% до 97,95%.

Кроме того, Самоухос и др. [185] сообщили, что проведенные микроволновые эксперименты сократили время восстановления более чем на 40% по сравнению с обычными методами нагрева с последующей влажной магнитной сепарацией. Красная глинисто-бурая смесь достигла температуры 1000°C при 800 Вт после 400 с нагрева до микроволнового излучения с быстрым превращением гематитовой фазы в магнетит, вюстит и металлическое железо. В результате, используя в 2,5 раза больше лигнитовой смеси, из красного шлама, содержащего 30% железа, был получен обогащенный железом концентрат с извлечением 50,5% и 69,1% железа.

1.6 Стабилизация полиморфизма β- двухкальциевого силиката при вводе красного шлама

Существуют работы, в которых красный шлам выступает в роли модификатора для изменения структуры и свойств некоторых веществ [163], в частности для упрочнения связей в портландцементе. Это дает возможность реализации еще одной расходной статьи для КШ, с целью уменьшения объема шламовых полей.

Двух кальцевый силикат ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2, \text{C}_2\text{S}$) это хорошо известное силикатное соединение, которое обычно встречается в цементе, шламе, бетонных материалах, железорудном агломерате, огнеупорах и металлургических шлаках, и часто образуется при производстве металлов [150, 196].

Силикатная кальцевая фаза, представленная в виде $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, привлекла большое внимание ученых и исследователей цементной промышленности в связи с более низкой стоимостью ее производства и возможностью использования известняка более низкого качества. Хорошо установлено, что образование $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ происходит при более низкой температуре по сравнению с Ca_3Si , и что наличие катионных и анионных примесей может привести к дальнейшему понижению температуры как $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, так и Ca_3Si . Известно также [66, 112], что некоторые из этих примесей повышают гидравлическую активность фазы $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, тем самым улучшая характеристики цемента $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$.

C_2S является стабильной фазой от комнатной температуры до температуры плавления при 2130°C , (Рисунок 1.11). Она претерпевает несколько полиморфных фаз: гексагональные (α -), орторомбические (α' H-, α' L-, γ -) и моноклинные (β -) фазовые переходы в этом диапазоне температур [150, 196]

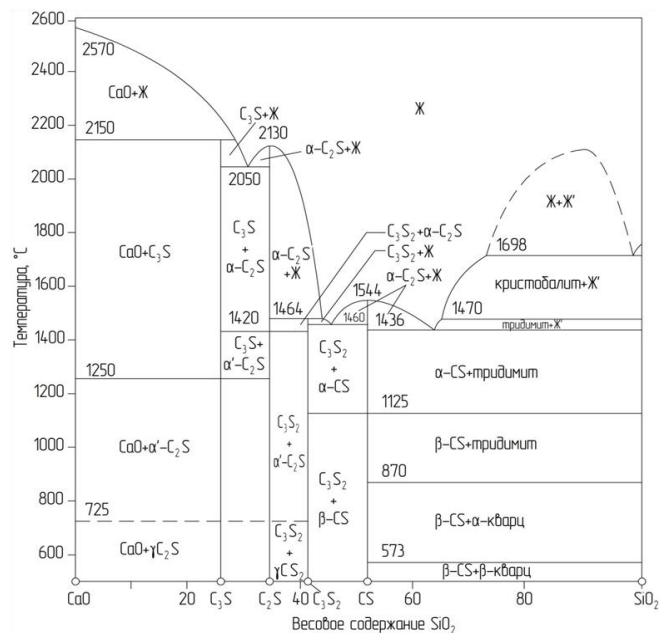


Рисунок 1.11 – Фазовая диаграмма бинарной системы $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$

Полиморфизм двухкальцевого силиката и превращение двухкальцевого силиката (ортосиликата кальция), сопровождается увеличением объема и способное превратить в порошок, например, цементный клинкер и металлургические шлаки, содержащие двухкальцевый силикат, привлекает внимание исследователей, и эти превращения являются причиной разрушения офлюсованных агломератов. Это говорит

о том, что изучение влияния добавок красного как добавок, стабилизирующих структуру, в конечном итоге сохранит устойчивое качество и самих агломератов.

На рисунке 1.12 приведена диаграмма состояния однокомпонентной системы $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, в соответствии с которой C_2S существует в четырех полиморфных модификациях: α -, α' -, β - и γ - C_2S . Три из них энантиотропные, т.е. имеют температурные области стабильного существования. К ним относятся устойчивая при температуре до 850°C γ - C_2S модификация α' - C_2S , стабильная в диапазоне от 850 до 1450°C и высокотемпературная фаза α - C_2S , устойчивая в интервале температур 1450 – 2130°C [196].

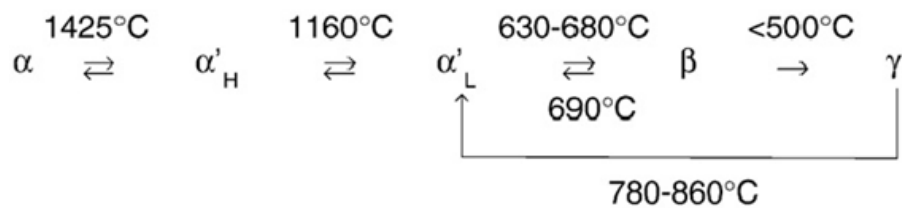


Рисунок 1.12 – Схема полиморфизма $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$

Модификация β - C_2S при обычном давлении не имеет температурной области стабильного существования, т.е. является метастабильной ниже 675°C , имонотропной по отношению к модификации γ - C_2S . Характер полиморфных превращений в чистых образцах $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ можно представить схемой, приведенной на рисунке 1.12. Таким образом, модификация α' - C_2S при охлаждении сначала переходит в метастабильную форму β - C_2S , а последняя – в термодинамически устойчивую при низкой температуре и атмосферном давлении фазу γ - C_2S [214, 215]. Известно значительное количество стабилизаторов C_2S , недостатком которых является их высокая стоимость [19, 83], что делает обоснованным решением задачи количественной оценки влияния красного шлама на стабильность модификации β -двухкальциевого силиката.

В большинстве случаев работа над материалом может быть направлена на то, чтобы избежать разрушительного расширения 12 об.%, связанного с β - γ -превращением, обычно называемого пылением. α и β - фазы также являются важными водными фазами в портландцементе, но α -фаза нежелательна, поскольку она не гидратируется [151].

В исследовании [49] отмечается, что наиболее нежелательные превращения β -фаза C_2S в γ -фаза C_2S с γ -фаза C_2S практически не реагируют с водой. Кроме того, β - γ -превращение разрушает целостность конкреций клинкера при объемном расширении из-за низкой плотности γ -фазы. Фазы, обсуждаемые в этом исследовании, являются общей β -модификацией, а также α' - C_2S , которая является более реактивной, чем β - C_2S , и все еще достаточно легко стабилизируется.

В работе [82], стабилизация β -C₂S при нормальной температуре была произведена специальными процессами спекания и химического замещения чужеродных ионов. Влияние многих ионов на стабильность β -C₂S было исследовано до сих пор несколькими исследовательскими группами, но были получены различные результаты для добавления нескольких ионов, таких как Sr²⁺, Fe³⁺, Al³⁺ и Mn⁴⁺. Стабилизирующие эффекты этих ионов на β -C₂S были отмечены в некоторых экспериментах [57], но противоположные результаты были получены и в других экспериментах [207]. Эти расхождения затрудняют изучение механизма стабилизации β -C₂S. Можно принять, что они обусловлены различием условий эксперимента, и могут быть уточнены в дальнейших исследованиях.

Одним из оксидов, стабилизирующих β -модификацию белита, является SO₃. Сера входит в структуру белита в виде сульфатных анионов. Хотя ионный радиус SiO₄⁴⁻ 40 нм, а SO₄²⁻ всего 29 нм, было замечено, что повышение содержания сульфатных анионов в C₂S несколько увеличивает его объем [141].

В результате экспериментов по очистке от вредных веществ отходящих газов и жидкостей [16, 19, 61, 111]. Известны предложения по использованию КШ в качестве протектора от самопроизвольного разрушения доменных агломератов в производстве чугуна [115, 140, 190], которые систематизированы в таблице 1.3.

Видно, что упрочнение агломерата эквивалентно снижению количества мелочи в шихте. При увеличении доли частиц фракции 0–5 мм повышается производительность доменных печей и уменьшается расход кокса [27, 114]. Самопроизвольное разрушение офлюсованного агломерата объясняется возникновением в спеке внутренних напряжений, причиной которых является увеличение на 12% объема кристаллической решетки при полиморфизме, находящегося в агломерате двухкальциевого силиката –Ca₂SiO₄ (C₂S).

Таблица 1.3 – Показатели саморазрушения промышленных доменных агломератов (по Е.Ф. Вегману) [3]

Агломерационная фабрика	Основность агломерата (CaO/SiO ₂)	Прочность барабанной пробы, %			Содержание мелочи (<5 мм) в агломерате	
		по ГОСТ 5953-81		по Рубину <5 мм	на аглофабрике	в доменном цехе
		>5 мм	<0,5 мм			
ПАО «Магнитогорский металлургический комбинат» (г. Магнитогорск)	1,40	70,00	5,60	26,0	8,40	15,40
АО «Уральская сталь» (г. Новотроицк)	1,56	65,50	4,50	-	10,50	23,70
ПАО «Челябинский металлургический комбинат» (г. Челябинск)	0,88	-	-	27,90	12,50	22,10
ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат» (г. Липецк)	1,56	65,50	4,50	-	8,10	14,30
ОАО «Тулачермет» (г. Тула)	1,29	69,89	5,70	-	9,50	18,60
ОАО «Северсталь» (г. Череповец)	1,30	62,40	7,40	21,90	12,10	20,30

1.7 Выводы по 1 главе

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 их использование красного шлама в различных отраслях промышленности.

В настоящее время значительные объемы техногенных отходов (отвалы, шлаки, шламы и т.п.) накоплены практически во всех отраслях цветной металлургии, и объемы их постоянно увеличиваются. Данные объекты являются перспективным сырьем для переработки с целью извлечения черных и цветных металлов, или утилизации в смежных технологиях. Поэтому, выбор рациональной технологии переработки такого типа сырья является актуальной задачей

- Анализ литературных данных показал, что необходимо изучить и уточнить вопросы, связанные с утилизацией переработкой красного шлама:
- Влияние смесей красного шлама различного состава на структуру и

свойства агломератов и технологических смесей в условиях термической обработки;

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

- Кинетические особенности получения агломератов из красного шлама с высоким содержанием восстановленного железа посредством обработки в потоке водорода и микроволновом воздействии;

- Влияния технологических параметров на прочность материалов после переработки смесей на основе красного шлама;

- Модифицирующий эффект добавок красного шлама для получения смеси с высоким содержанием β - кальциевого силиката.

- Вопрос использования техногенных отходов красного шлама в качестве альтернативного сырья для плавки чугуна и стали рассматривается технологами, специалистами и учеными в течение нескольких десятилетий. Предлагаемые способы утилизации и переработки красного шлама не находят широкого применения в промышленности. Главными причинами, сдерживающими использование брикетов и агломератов из красного шлама являются низкая прочность и большое количество примесей негативно влияющих на плавку.

ГЛАВА 2 ОСНОВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Основным объектом исследования были красные шламы Уральского алюминиевого завода (ОК РУСАЛ, Свердловская обл., г. Каменск-Уральский). Образцы были отобраны в различное время и с разных участков шламовых полей.

Исследования выполнялись в лабораториях Санкт-Петербургского горного университета (кафедра металлургии и АТПП), Оулу университета (Финляндия), Центрального научно-исследовательского металлургического института (CMRDI), г. Каир, Египет.

Содержание соединений в образцах КШ, определялось при помощи атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой ICPE 9000. Элементный состав проводили на анализаторе LECO-CHN628. В качестве связующего материала использовали традиционный бентонит. 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. С HSC Chemistry 9.98 (Outotec, Pori, Finland) and FactSage 7.1 (Outokumpu research center) software. Анализ гранулометрического состава проводили на Mastersizer3000, который использует метод лазерной дифракции для измерения размера частиц материалов. Для электронно-структурного анализа образцов, и изучения распределения оксидов применяли аналитический сканирующий растровый электронный микроскоп – TESCAN VEGA 3 LMN с цифровой приставкой.

Испытание прочности образцов на сжатие производили на специальном приборе снабженным динамометром. Окамыш зажимали между двух пластин, и фиксировали значение давление после разрушения образца. Математическое моделирование и обработка результатов экспериментов выполнялись с применение современных коммерческих и учебных программных пакетов, Design-Expert 6.1, Stat-Ease, Inc., MN, USA.

Все материалы, используемые в экспериментах, подвергались ситовому анализу для определения химического состава, фаз и размеров. Использовались методы: физико-химического анализа (РСА), рентгено-дифракционного анализа (РФА), полученных на стадии смежных переделах.

2.1 Характеристики основных материалов, применяемых для получения агломерата

Для производства доменного агломерата используют железную руду, топливо (кокс), флюс (известняк), возврат агломерата (мелкие фракции -7 мм) с добавлением красного шлама.

Красный шлам. Образцы красного шлама КШ (УАЗ, Россия), весом 20 килограммов, сушили в электрической печи при температуре 105 ± 5 °С. Средний размер образцов составлял 0,5 мм. Минералогический состав КШ представлена на рисунке 2.1.

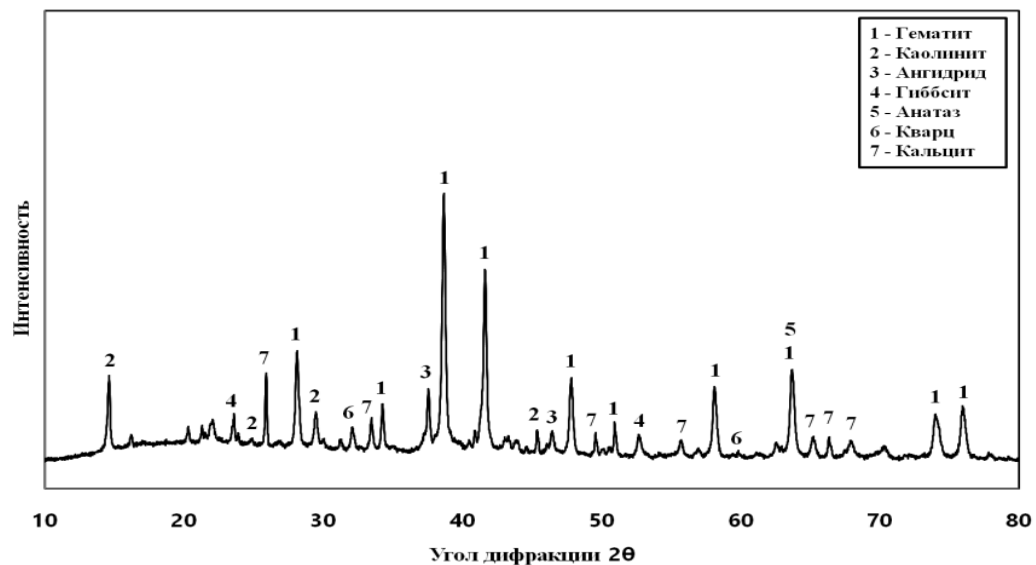


Рисунок 2.1 – Минералогический состав красного шлама УАЗа

Химический состав исходного образца красного шлама определен рентгеновским анализатором. Основными компонентами являются Fe (34,07%), Al_2O_3 (19,17%), CaO (10,98%), SiO_2 (8,13%), TiO_2 (5,51%), MgO (1,06) и Na_2O (3,35%), P_2O_5 (1,16%).

Египетская железная руда. Железная руда поступает от египетской металлургической компании EzSteel (Оазисе Бахария). Железная руда (Эль-Бахария, Египет), известняк, возврат агломерата фракции -7 мм, коксовая мелочь и низкощелочной красный шлам (УАЗ) являются сырьем, используемым для этой работы. Это сырье было собрано в египетской металлургической компании «Египетские железо и сталь»(Каир, Египет). Железная руда подвергалась минеральной переработке для производства железорудного концентрата в центральном металлургическом научно-исследовательском институте ЦМНИИ (Каир, Египет). Образцы измельчали до 10 мм. Минералогический состав образца железной руды представлен на рисунке 2.2.

Химический состав железной руды содержит масс. %: Fe (52%), SiO₂ (9,14%) и MnO₂ (3,15%), а также некоторые оксиды, такие как CaO, MgO, Al₂O₃ и BaO, которые могут действовать в качестве флюсов при спекании.

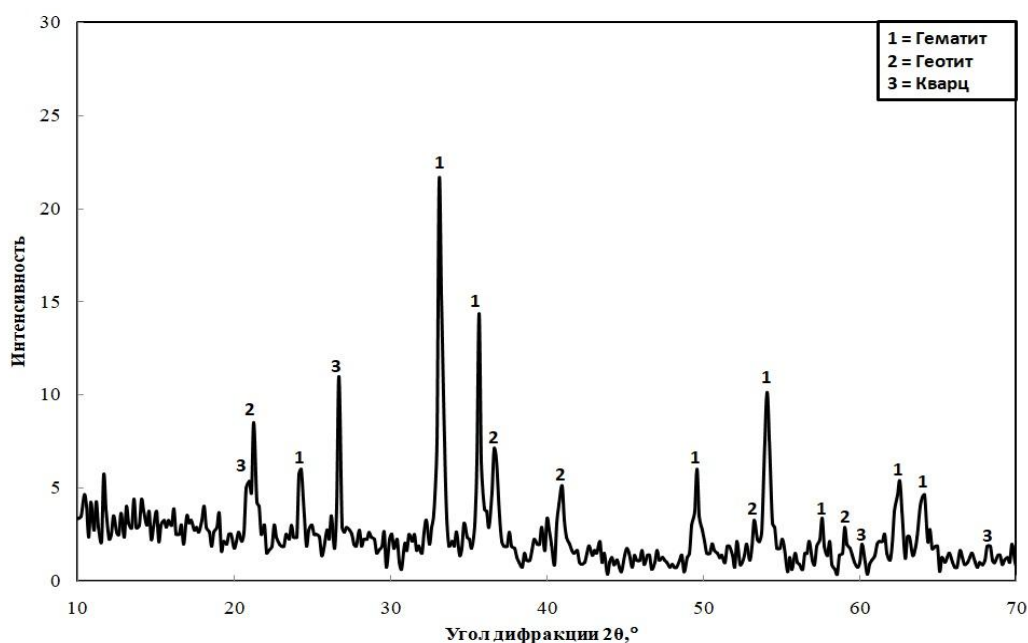


Рисунок 2.2 – Минералогический состав образца железной руды

Известняк. Добавление известняка в агломерационную шихту было необходимо для улучшения показателей работы доменной печи, а также для поддержания заданной основности агломерата (около 0,9). Известняк также был предоставлен металлургической компании фракция -3 мм (египетской металлургической компании).

Коксовая мелочь. Крупная коксовая мелочь подвергалась предварительному отсеиванию, а мелкая фракция -3+1 мм использовалась для зажигательной смеси. Это побочный продукт компании (El-Nasr Co). Используется в аглоцехе египетской металлургической компании (Рисунок 2.3).

В качестве восстановителя используется коксовая крошка, содержащая фиксированный углерод - 88,66 %, летучие вещества - 1,08%, и золу - 10,26% (Таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Состав коксовой крошки, масс. %

Фиксированный углерод (%)	Летучие вещества (%)	Зола (%)	Сера (%)	Зола (%)			
				CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Другие
88,66	1,08	0,26	0,18	0,70	3,00	2,00	4,56

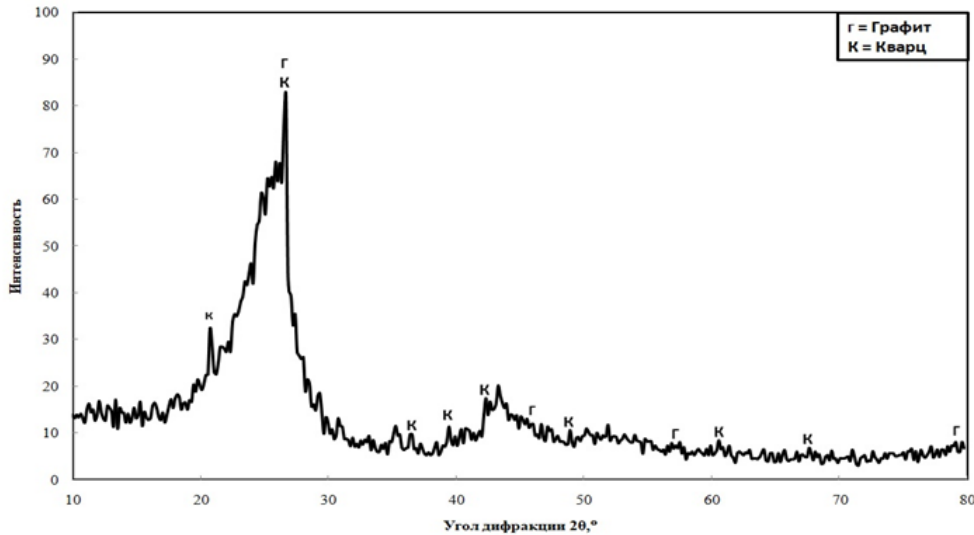


Рисунок 2.3 – Минералогический состав коксовой мелочи

Возврат агломерата. Процент возврат (-7 мм) в аглоцехе составляет 30 % для обеспечения оптимальной производительности агломерата [72].

Водород (H_2). Газообразный водород (восстановитель) был предоставлен специальной компанией промышленных газов Хелуан, в стальных 3-х слойных баллонах.

Азот. инертный газ была предоставлен специальной компанией промышленных газов Хелуан, в однослойных баллонах.

Меласса. Меласса (связующий материал)- это вязкая побочная жидкость, образующаяся в процессе окончательной кристаллизации сахарного производства. Он был предоставлен египетской сахарной и интегрированной промышленной компанией (ESIIC). Она имеет темно-коричневый цвет и плотность $1,4 \text{ г/см}^3$. Меласса включает в себя основные компоненты (вода, сахара, нитраты и зола) и второстепенные компоненты, такие как микроэлементы, витамины и ростовые вещества. Средний состав композиции из мелассы представлен в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Состав мелассы, мас.%

Содержание	Вода	Сахар			Нитраты	Зола
		Сахароза	Фруктоза	Глюкоза		
Меласса, масс. %	20	32	16	14	10	8

В итоге проведен анализ всех компонентов необходимых для агломерации египетской железной руды при модифицировании красным шламом (Таблица 2.3)

Таблица 2.3 – Химический состав материалов для агломерации железной руды

Состав (масса %)	Железная руда	Известняк	Возврат агломерата	КШ
Fe итого	52,16	-	53,74	35,01
Fe ₂ O ₃	74,51	-	61,05	50,02
FeO	-	-	14,15	-
SiO ₂	9,14	1,05	8,76	8,13
Al ₂ O ₃	2,06	0,78	2,20	19,17
CaO	1,90	54,69	8,17	10,98
MgO	0,35	0,12	0,96	1,06
P ₂ O ₅	0,44	0,07	0,52	1,16
MnO	3,15	-	2,46	0,21
Na ₂ O	0,34	0,18	0,19	3,35
K ₂ O	0,40	0,070	0,08	0,11
Cl	0,40	0,1	-	-
TiO ₂	0,16	-	0,05	5,51
BaO	1,3	-	1,17	-
ZnO	0,08	-	0,14	-
S	0,65	0,04	0,10	0,90
CO ₂	-	42,90	-	-
П.П.П.	5,12	-	-	5,40

2.2 Методы аналитического исследования материалов и текущий анализ материалов

Аналитическое исследование исходных образцов и полученных материалов в результате опытов проводили по разработанной методологической схеме. Схема (Рисунок 2.4) поясняет различные аналитические исследования, планирование экспериментов, обработку результатов в соответствии с заданной последовательностью.

Анализы материалов проводились в центре коллективного на высокотехнологичном аналитическом оборудовании Оулу университета, Финляндия, прошедшим поверку и международную сертификацию.

Для рентгенофлуоресцентного анализа (XRF) образцов использовался калиброванный пананализаторный спектрометр Axios Max с дисперсионным спектрометром с родиевой анодной трубкой (Рисунок 2.5).

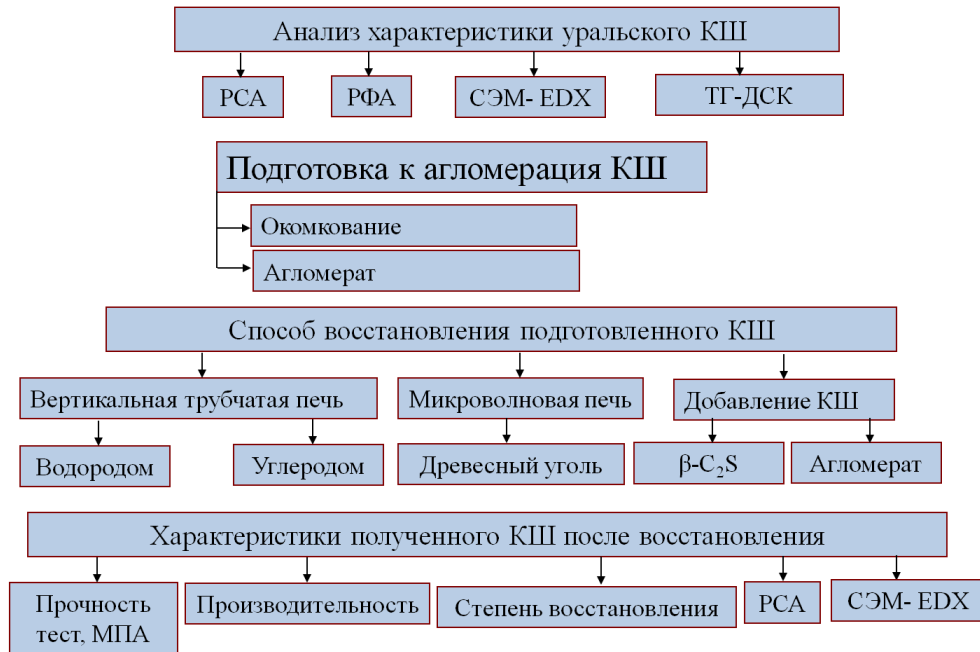


Рисунок 2.4 – Схема экспериментов



Рисунок 2.5 – Последовательный рентгенофлуоресцентный спектрометр XRF - 1800 Axios Max

Определение гранулометрического состава материалов: Перед тем, как оценивать химико-минералогические особенности железа руды, необходимо обратить внимание на размер частиц используемых руд. Материалы до и после измельчения подвергались ситовому анализу. Процесс проводился на электрическом шейкере с помощью стандартного набора сит, как показано на рисунке 2.6. Образец весом около 100 г помещали на стопку сит с крупностью ячеек в соответствующем порядке 0.125, 0.25, 0.500, 1.0, 2.0 и 4.0 мм.



Рисунок 2.6 – Устройство для разделения сыпучих веществ по гранулометрическому составу

Результаты гранулометрического состава железной руды Эль-Бахария, красного шлама, известняка, переработанного агломерата (возврат агломерата), кокса приведены в таблице 2.4.

Диапазон размеров частиц для железной руды варьируется от 0,105 мм до 10 мм, тогда как в КШ частицы присутствуют в диапазоне размеров от 0,105 мм до 2 мм.

Минералогический состав материала осуществлялся с помощью рентгеновского порошкового дифрактометра XRD-5000 фирмы «Rigaku SmartLab 9» (Рисунок 2.7) в центре коллективного высокотехнологичным аналитическим оборудованием Оулу университета, Финляндия. Образцы подвергались тонкому измельчению в шаровой мельнице, а затем рентгеноструктурному анализу. Различные фазы образцов идентифицировали рентгеновским дифрактометром с излучением $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) и вторичным монохроматором в диапазоне 2θ от 5° до 80° .

Анализ египетской руды указывает на то, что она состоит в основном из гетита (FeO), гематита (Fe_2O_3) и кварца (SiO_2). Основными фазами красного шлама являются гематит (Fe_2O_3), каолинит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), кальцит (CaCO_3), анатаза (TiO_2), гиббсит ($\text{Al}(\text{OH})_3$), ангидрит (CaSO_4) и кварц (SiO_2). В соответствии с химическим фазовым анализом, большая часть железа существовала в виде гематита (Fe_2O_3).

Присутствие таких минеральных фаз, как кварц и кальцит, наблюдается только в коксовой мелочи.

Таблица 2.4 – Гранулометрический состав смеси

Размер частиц, мм	Железородные, %	Известняк, %	Кокса, %	Красный шлам, %
-10+8	5,6	-	-	-
+6.35	8,2	-	-	-
+4	15,9	-	-	-
+3	7,5	2,27	-	-
+2	6,96	15,72	20,80	2,4
+1	11,3	18,27	26,59	11,6
+0.59	10,35	13,65	15,45	35,7
+0.25	11,53	11,59	13,66	29,6
+0.17	7,86	12,19	90,65	11,4
+0.105	9,79	16,45	50,98	8,1
-0.105	4,61	9,86	70,87	1,2



Рисунок 2.7 – Рентгеновская дифракционная установка (XRD), Rigaku SmartLab 9

2.3 Экспериментальные методы исследований и основное оборудование

Подготовка и производство окатышей красного шлама

Для окомкования применялся лабораторный окомкователь дискового типа с возможностью регулировки угла наклона и скорости вращения. Окатышей получали в дисковом окомкователе (Рисунок 2.8). Характеристика оборудования представлена в таблице 2.5.

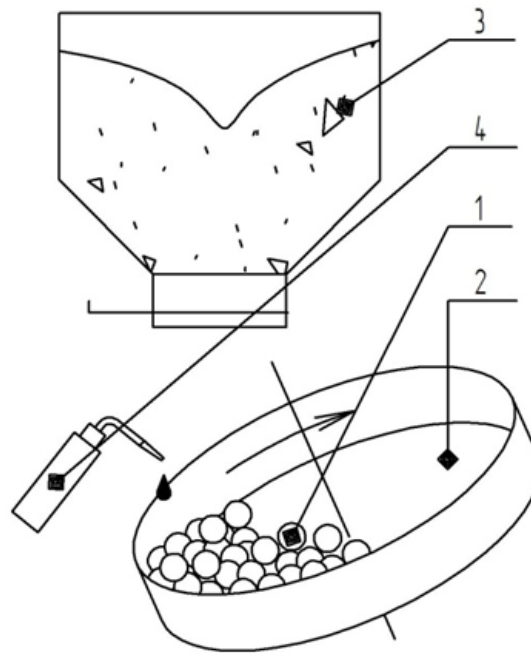


Рисунок 2.8 – Схема окомкования смесей из красного шлама

Таблица 2.5 – Технические характеристики дискового окомкователя

Наименование параметров	Ед. изм.	Величина параметров
Диаметр диска	мм	400
Высота ограничительного борта	мм	100
Угол наклона	град.	52
Частота вращения	об/мин	17
Время пребывания	минут	10

На первом этапе, в приемную емкость загружали смесь красного шлама массой 200 г с 12% содержанием влаги при изменении количества мелассы 2 - 5%, и далее ее распыляли на поверхность вращающегося дискового барабана смесителя 3. По завершению эксперимента отбирались гранулы, просеянные до фракции диаметром $-7 +3$ мм, которая принималась за меру производительности дискового окомкователя. Далее часть гранул шла на участок обезвоживания, а вторая часть подвергалась (без обезвоживания) испытанию на прочность.

После извлечения сырых окатышей из барабана смесителя, их просушивали 56 часов и подвергали испытанию на прочность (при сжатии между двумя параллельными пластинами) при сдавливании и сбрасывании с высоты 50 см. Для каждого окатыша производили расчет потери массы и вычисляли среднеарифметическое значение испытания на прочность. Тест по стандартной методике повторяли 3 раза при одних и тех же условиях для окатышей размером 3-7 мм.

Для определения осыпаемости окатышей проводят (свободным падением) с высоты 46 см на стальную или бетонную плиту. Устойчивость к повреждениям при падении показывает, как часто зеленые и сухие окатыши могут падать прежде, чем они покажут заметные трещины или крошатся. Количество капель регистрируется для каждого окатышей. Среднеарифметические значения результатов тестирования десяти окатышей дают значения коэффициента сопротивления разрушению.

Производительность смесителя для получения сырых окатышей размером 3 - 7 мм рассчитывали по формуле (2.1):

$$P_p = W_p / W_f * 100 \quad (2.1)$$

где P_p – производительность образования окатышей с размером 3 - 7 мм, %;

W_p – масса окатышей с заданным размером, г;

W_f – масса красного шлама, загруженного в дисковый смеситель, г;

В работе полученные окатыши подвергали механические испытаниям на прочность при сжатии в сыром и в сухом состоянии.

Подготовка смеси железорудного агломерата с добавками красного шлама

Агломерационное устройство простейшего типа, применяемое для проведения опытов по спеканию руд и концентратов в исследовательских лабораториях металлургических заводов. Подобная установка (Рисунок 2.9) находится в центральном металлургическом научно-исследовательском институте (CMRDI) в (Египет).

Процесс спекания ведется в массивной стальной литой чаше 1 (емкостью 5 кг), снабженной колосниками 2. Готовый агломерат выгружают в футерованный стальной ящик 3, предварительно отсоединив чашу от газопровода 4, и повернув ее на 180° на опорных цапфах 5. Над чашей подвешена газовая горелка 2, к которой по трубопроводам подведены природный газ 3 и воздух, необходимый для горения газа.

Поток воздуха нагнетается двумя вентиляторами 6. Температуры в слое спекаемой руды контролируются термопарами 4, связанными с показывающими и записывающими автоматическими измерительными приборами 5. Поверхность смесительной шихты нагревается газовой горелкой. Процесс горения продолжается в течение 2 минут, при этом сила потока составляла 5,88 кПа. Далее начинается процесс агломерации.

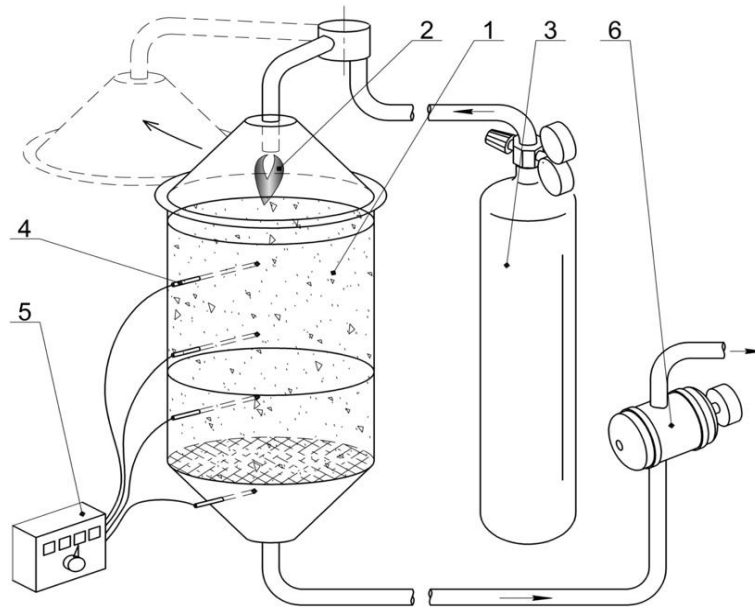


Рисунок 2.9 – Комплексная установка смешения, спекания, и агломерации железорудных материалов

После этого сила потока увеличивается до 11,76 кПа, при этом слой спекания материала перемещается вниз. Температура отходящих газов, отслеживается посредством термопары. При достижении наивысшего значения температуры процесс спекания прекращался. Продолжительность операции спекания определяли по времени, прошедшему от начала зажигания до достижения максимальной температуры отходящих газов [107]. Температура отработанного газа, дающая сигнал об окончании процесса спекания, измерялась термопарой.

Полученные в результате спекания образцы направляли на аналитическое исследование после медленного охлаждения и проводили испытание на прочность.

Методика восстановления окатышей уральского красного шлама водородом

Предварительная подготовка окатышей красного шлама перед агломерацией осуществляли в сушильном печи при температуре $100 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 2 часа. Восстановление окатышей красного шлама водородом или в атмосфере азота осуществлялось с подключением печи к термогравиметрическому аппарату. Принципиальная схема приведена на рисунке 2.10.

Экспериментальная установка состоит из вертикальной печи 1, электронных весов для контроля изменения массы 2, реагирующего образца 3, и регулятора температуры 4. Образец помещали в корзину из никелевого сплава Ni –Cr 5, подвешенную под электронными весами на проволоке Ni-Cr. Температуру печи повышали в интервале $700-1000^\circ\text{C}$, и поддерживали постоянной до $\pm 5^\circ\text{C}$ в течение 2 часов. Перед операцией восстановления воздух удалялся посредством азота перед

каждым экспериментом в течение 5 мин, а также операция повторялась после окончания восстановления.

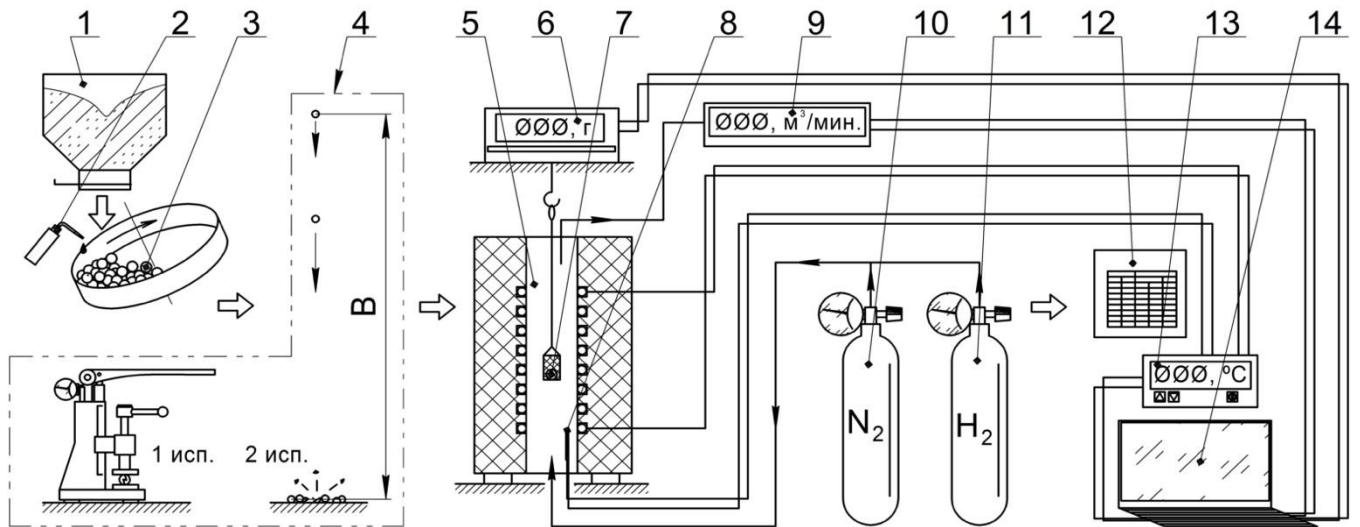


Рисунок 2.10 – Технологическая схема эксперимента комплексной переработки КШ:

1 – бункер с красным шламом; 2 – дозатор воды с мелассой; 3 – дисковый окомкователь; 4 – испытания на прочность; 5 – шахтная печь с корзиной Ni - Cr; 6 – электронные весы; 7 – корзина Ni - Cr с окатышами; 8 – нагревательный элемент и термопара; 9 – расходомер; 10 – баллон с азотом; 11 – емкость с водородом; 12 – цифровой преобразователь с ПИД - регулятором; 13 – терм контроллер; 14 – ЭВМ

Затем образцы помещали в горячую зону 6. Расход азота во всех опытах составлял 0,5 л/мин только в начальный момент и после окончания восстановления. Вес образца непрерывно регистрировался. В процессе восстановления масса образца агломерата вычислялась каждые 5 мин.

По завершении операции восстановления образцы извлекали из печи и помещали в эксикаторы. Коэффициент выхода продуктов с учетом потери массы можно рассчитать по следующему уравнению (2.2).

$$R = [(M_1 - M_2) / M_0] * 100 \quad (2.2)$$

где M_1 – первоначальная масса окатыша до этапа восстановления, г;

M_2 – масса навески, извлеченная в различные промежутки времени, г;

M_0 – масса восстановленного окатыша (агломерата), г.

Методика восстановления окатышей с углеродным наполнителем

В качестве восстановителя использовалась коксовая мелочь с высокоразвитой активной поверхностью. В ее состав входит 12,9% золы, 1,25% летучего вещества и 84,75% нелетучего углерода, а ее размер определялся на анализаторе гранулометрического состава Mastersizer 3000,

который использует метод лазерной дифракции. Результаты распределение частиц представлены в таблице 2.6.

Таблица 2.6 – Распределение частиц по размерам, %

Крупность, мкм	Массовая доля, %
250 - 150	50,71
150 - 75	33,05
75-45	13,20
45-38	3,04

Средний размер частиц каменного угля в итоге составил 144 мкм. В итоге, 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 (Рисунок 2.11), 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.

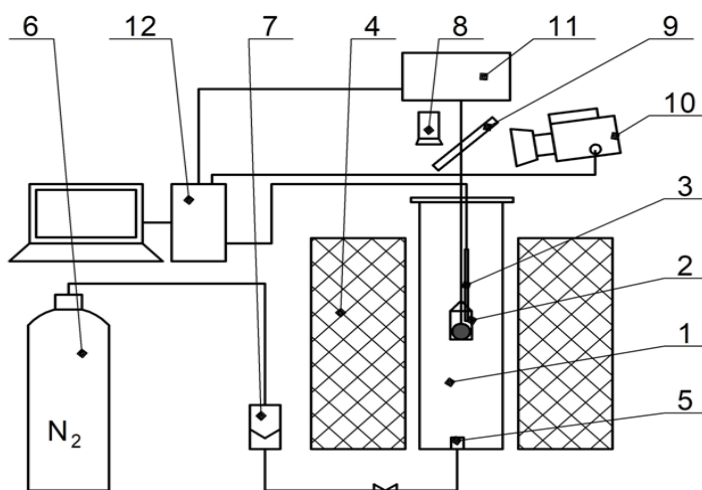


Рисунок 2.11 – Схема эксперимента с вертикальной трубчатой печью:

1 - восстановительная трубка; 2 - корзина с образцом; 3 - термопара; 4 - печь; 5- газовая форсунка; 6 – баллон с газом; 7– расходомер; 8 - освещение; 9 - зеркало; 10 – камера; 11 – весы; 12 - компьютер

Периодически для структурного анализа извлекали по одному окатышу для определения физико-химических характеристик на всех этапах нагрева. Окатыши разрезали на $\frac{1}{2}$ части, и обрабатывали для определения состава. Для электронно-структурного анализа образцов, и изучения распределения оксидов применяли аналитический сканирующий растровый электронный микроскоп – TESCAN VEGA 3 LMN с цифровой приставкой. Испытание прочности образцов на сжатие (Н/мм^2) производили на специальном приборе снабженным динамометром. Окатыш зажимали между двух пластин, и фиксировали значение давление после разрушения образца.

Периодически для структурного анализа извлекали по одному окатышу для определения физико-химических характеристик на всех этапах нагрева. Окатыши разрезали на $\frac{1}{2}$ части, и обрабатывали для определения состава. Испытание прочности образцов на сжатие (Н/мм^2) производили на специальном приборе снабженным динамометром. Окатыш зажимали между двух пластин, и фиксировали значение давление после разрушения образца.

Таким образом, термическое поведение обеих партий (древесного угля и красного шлама) зависит только от отношения $\text{C/Fe}_2\text{O}_3$. Стехиометрическая дозировка углерода, необходимая для восстановления оксида железа красного шлама до металлического железа, рассчитывается согласно формуле (2.3).



Стехиометрическое количество углерода (К) (2.4).

$$(\text{K}) = 100\text{X/Y} \quad (2.4)$$

где X = стехиометрическое количество нелетучего углерода.

Y = процентное содержание нелетучего углерода в коксе.

Способ восстановления образцов красного шлама при микроволновом нагреве

В работе использовали микроволновую печь (модель SandstormS25CSS11E, размеры полости $513 \times 482 \times 310$ мм, нагревалось при мощности 900 Вт с использованием 2,45 ГГц, как показано на рисунке 2.12. В нормальных атмосферных условиях использовалась для обработки образцов красного шлама при различном процентном содержании древесного угля. Образцы обрабатывались в нормальных атмосферных условиях и непосредственно использовались без какой-либо предварительной обработки. Навеску образца помещали в микроволновую печь в тигли из чистого глинозема. Термопара обеспечивает обратную связь с пультом управления, который управляет питанием магнетрона, регулируя, таким образом, температуру образца при микроволновом нагреве. Эксперименты проводились при температуре 850°C и 1000°C в течение 10 минут. Температура повышалась очень быстро и измерялась путем

быстрого введения термопары в середину образца после отключения питания, а контроль температуры осуществлялся с помощью терморегулятора с цифровым дисплеем. Затем образцы охлаждали до комнатной температуры в микроволновой печи, а затем помещали в эксикаторы [35, 161]

В этом исследовании процесса приготовления красного шлама с различным соотношением древесного угля смешивается вместе в лабораторном миксере, основанном на пропорциях, показанных в таблице 2.7



Рисунок 2.12 – Микроволновой печи

Таблица 2.7 – Данные для многофакторного эксперимента

Образцы	Красный шлам	Древесного угля	Температура, °С,	Время нагрева/ мин
Микроволновое нагрева				
C1	88	12	850	10
C2	80	20	850	10
C3	71	29	850	10
C4	88	12	1000	10
C5	80	20	1000	10
C6	71	29	1000	10

Разработка способа стабилизации β -C₂S в цементных смесях

Влияние различных комплексных оксидных соединений, таких как (SiO₂-Al₂O₃-CaO-MgO TiO₂ Na₂O+Ti₂O), на свойства бета-дикальциевого силиката по образцам и избирательное влияние различных оксидов красного шлама на свойства бета-дикальциевого силиката за счет процессов ионного обмена.

Начальные смеси подготавливали с чистотой CaO и SiO₂>99%. Для твердотельной реакции CaO и SiO₂ смешивали в стехиометрической пропорции 2:1. Железо, алюминий, титан, натрий и фосфор подавались путем добавления Fe₂O₃ и Al₂O₃. Их количество регулировалось в соответствии с приготовлением следующей смеси: 2Ca:(1-x)Si:xM, где x = 0,03 и 0,06. варьировалось и M является стабилизирующим ионом. Соответствующие химические составы в мас. % оксидах приведены в таблице 2.8. Реагенты гомогенизировали в ручной мельнице и спекали в платиновых тиглях в окислительных условиях в камерной печи. Смеси нагревали при температуре 1500 °С в течение 2 ч в воздушной атмосфере. После спекания образцы немедленно охлаждали воздухом, чтобы сохранить высокотемпературные кристаллические фазы. После спекания образцы немедленно охлаждали воздухом, чтобы сохранить высокотемпературные кристаллические фазы.

Таблица 2.8 – Стехиометрическая пропорция смеси с C₂S

Образец	Стабилизирующий ион (С.И)	Концентрация ионов (моль %)	Формула	Составы смешивания, масс. %		
				CaO	SiO ₂	(С.И)
1-C ₂ S (чистый)	-	-	2CaO.SiO ₂	5,11	4,88	-
2-C ₂ S+Fe ₂ O ₃	Fe ³⁺	0.03	1,97Ca _{0,03} .Fe ₂ O ₃ .SiO ₂	2,99	4,62	2,74
3-C ₂ S+Fe ₂ O ₃	Fe ³⁺	0.06	1,94Ca _{0,06} .Fe ₂ O ₃ .SiO ₂	1,30	3,34	5,33
4-C ₂ S+Al ₂ O ₃	Al ³⁺	0.03	2Ca _x .0,97SiO ₂ .0,03Al ₂ O ₃	4,64	3,59	1,76
5-C ₂ S+Al ₂ O ₃	Al ³⁺	0.06	2Ca _x .0,94SiO ₂ .0,06Al ₂ O ₃	4,17	2,31	3,50

После охлаждения до комнатной температуры образцы измельчали в вибродисковой мельнице из карбида вольфрама в течение 20с, и разделяли на алиquotы для дальнейшего анализа. Синтезированное твердое вещество при температуре 1500°С анализировали методом рентгеновской дифракции.

2.4 Методики определения механических свойств образцов

Методика определения прочности агломерата (ShatterTest). Прочность агломерата является основным параметром для его использования в доменном процессе, поскольку ударный механизм воздействия проявляется максимально на колошниковой решетки печи, и при этом возможно его разрушение или осыпанием до стадии оплавления. Для определения осыпаемости окатышей проводят (свободным падением) с высоты на стальную или бетонную плиту. Устойчивость к повреждениям при падении показывает, как часто зеленые и сухие окатыши могут падать, прежде чем они покажут заметные трещины или крошатся. Количество капель регистрируется для

каждого окатышей. Среднеарифметические значения крошения десяти окатышей дают для них сопротивление разрушению.

Методика падающего груза заключается в сбрасывании агломерата с заданной высоты на стальную поверхность плиты для определения ее прочности. В ходе теста определялась осыпаемость готовых агломератов, путем четырехкратного сбрасывания образцов с высоты 2 м (в свободном падении). Установка для определения прочности показана на рисунке 2.13.

После этого готовый состав после дробления просеивали через сито +7 мм. Прочность образца (W) рассчитывали из пропорции (2.5) как процентное содержание фракции +7 мм агломерата до и после сбрасывания [81].

$$\text{Прочность агломерата (W) \%} = W_3/W_1 \cdot 100 \quad (2.5)$$

где W_3 = масса агломерата крупностью +7 мм, после испытания на разрушение, кг.

W_1 = масса агломерата крупностью +7 мм, перед испытанием на разрушение, кг.

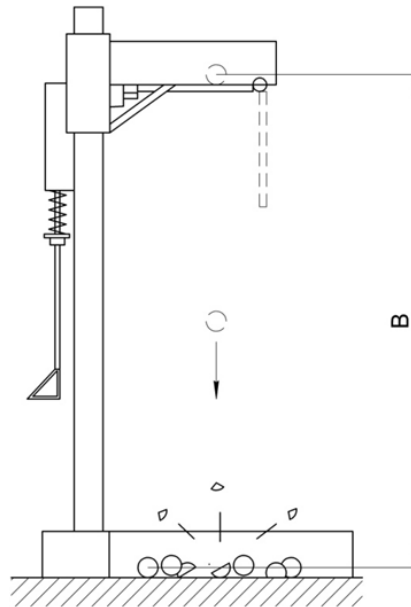


Рисунок 2.13 – Установка для определения прочности агломерата

Производство агломерационной машины P (%) отличается с учетом потерь и имеет зависимость, что представлено в законе ниже (2.6) [106]:

$$(P) \% = 14,4 k \cdot \rho \cdot V \cdot 100 \text{т/м}^2 \text{сутки} \quad (2.6)$$

где K – доля фракции +7 мм относительно всей массы агломерата перед испытанием на прочность (2.7).

$$K \% = W_1/(W_1+W_2) * 100 \quad (2.7)$$

W_1 = масса агломерата крупностью +7 мм, перед испытанием на разрушение, кг

W_2 = масса агломерата крупностью -7 мм, перед испытанием на разрушение, кг

ρ -насыпная плотность шихты, t/m^3 , V -скорость агломерационной машины $V=H/T$ м/мин. H - высота в агломерационной чаше, T - время спекания процесс мин.,

Производство агломерационной машины (2.8):

$$P_{д.п. \%} = P \cdot W_{т/м^2сутки} \quad (2.8)$$

где $P_{д.п.}$ - Производство агломерационной машины (на участке доменной печи) выражается в $тон/м^2 \cdot день$, P - Производство агломерационной машины также выражается в $тон/м^2 \cdot день$, и W %- прочность агломерата.

Готовые агломераты подвергали микроструктурному анализу с помощью микроскопа (Olympus BX51). Образец агломерата размером $\sim 1-3$ мм монтировали в оболочку бокалита. Образец шлифовали до чистоты 12 мкм с использованием карбоната кремния, а затем полировали на стеклянной подкладке с использованием добавки оксида алюминия до чистоты 1 мкм. В ходе исследования были протестированы все образцы агломератов с различным содержанием красного шлама.

Определение физико-механических свойств окатышей. Для определения коэффициента сопротивления к динамическому разрушению K_D окатышей проводят на тесте свободного падения. С высоты 46 см на стальную плиту падает образец. Устойчивость к повреждениям при падении показывает отношение целых окатышей к разрушенным. Тест проводился 3 раза с влажными окатышами (первый день) и сухими (после трех суток). Количество разрушенных частей регистрируется для каждого эксперимента и определяется на основании среднеарифметического значения K_D для трех окатышей [73]. Определение прочности на сжатие проводили при использовании прибора изображенного на рисунке 2.14.

Образец помещается между двумя поверхностями для определения прочности на сжатие. Прибор имеет устройство для фиксации значения максимального давления в момент разрушения. Значение определялась падением критического показания прибора. Тест проводился также 3 раза с влажными и сухими окатышами. В результате было получено среднее значение прочности на сжатие испытанных окатышей.

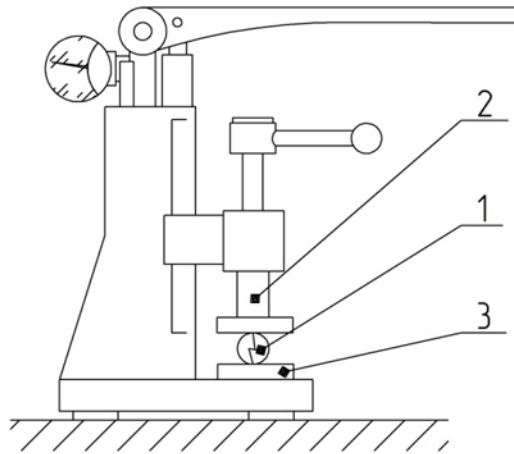


Рисунок 2.14 – Прибор для определения прочности окатышей

Методика определения прочности на сжатие для цементных смесей.

После охлаждения до комнатной температуры образцы измельчали в вибро дисковая вибрационная дисковая мельница (Рисунок 2.15) измельчает под давлением, ударами и трением. Шлифовальный комплект прочно прижимается к виброплите с помощью рычага быстрого зажима в течение 5 мин. Плита с шлифовальным набором проходит через горизонтальные круговые колебания 700 и 1400 мин-1 соответственно. Затем образец измельчался в мельнице RM200 (Рисунок 2.16) под давлением и трением около 5 мин. Окончательная тонкость < 10 мкм. Размер партии равен 10 - 190 мл. Объем размольной камеры 700 мл. Скорость при 50 Гц (60 Гц) 100 мин-1. Характеристика производится путем добавления 5%, 10%, 15% и 20% КШ по весу к дикальций силикату. Образцы раствора для определения прочности на сжатие готовили с использованием (КШ + дикальций силикат), водопроводной воды и стандартного песка.

Подготовка образцов цементного камня проводилась в соответствии с цементным стандартом EN 196-1 [194] с небольшими изменениями. Здесь вместо 40 x 40 x 160 мм были использованы призмы размером 20 x 20 x 80 мм. Все изготовленные образцы растворов выдерживали для затвердевания при 98% влажности воздуха при комнатной температуре ($22^{\circ}\text{C}\pm 1$) в течение 1 и 7 суток перед испытанием. Испытания на неограниченную прочность при сжатии проводились на испытательной машине Zwick с максимальной (Рисунок 2.17) нагрузкой 100 кН, при этом использовалась сила нагружения 2,4 кН/с. Тестовые измерения проводились с двух призм призма композитного цемента с песком испытывали по специальной методике на прочность и сжатие размером 20 × 20 × 80 мм, что составило в общей сложности шесть измерений. Приведенные значения прочности на сжатие являются средними значениями.

Механические свойства цемент раствора проверялись при испытаниях на прочность на сжатие в течение 1 и 7 суток.



Рисунок 2.15 – Вибрационная дисковая мельница RETSCH RS 100



Рисунок 2.16 – Шлифовальная машинка RETSCH HRM 200



Рисунок 2.17 – Устройство для прочности на сжатие (Zwick)

2.4 Выводы по 2 главе

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.

- Минералогический состав изучали на такие приборы X-Ray дифракции (XRD) на анализаторе BrukerAxs D8 Advance (Germany) с Cu катодом Рентгеновская дифракционная установка (XRD) и Rigaku SmartLab 9, рентгенофлуоресцентный спектрометр XRF - 1800 Axios Max.
- Методики поверки на прочность существовали по денем

ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ И ПРОИЗВОДСТВА КОМПЛЕКСНЫХ АГЛОМЕРАТОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗОРУДНОГО СЫРЬЯ С ДОБАВКАМИ КРАСНОГО ШЛАМА

В данной 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 и при изменении микроструктуры во время фазовых переходов. Научно-обоснованы технологические параметры, и выбран оптимальный состав добавок красного шлама в железно рудные смеси.

Одной из расходных статей материального баланса красного шлама для снижения объема шламов в накопителях может стать реализация ввода добавок красного шлама в железосодержащие руды. При этом добавки красного шлама выполняют многофункциональную роль. В первую очередь, это изменение структуры и свойств, полученных в результате термической обработки продуктов, когда за счет ионообменных процессов красный шлам с его многокомпонентным составом действует как модификатор. С другой стороны, ввод добавок красного шлама повышает общее содержание железа в смеси и агломерате, в целом. Самое главное влияние красного шлама на железорудные смеси связано с упрочнением агломератов, что является главной целью для их потенциальной возможности использования в доменной плавке.

3.1 Сканирующий электронно микроскопический анализ смесей красного шлама

Для обеспечения модифицирующего эффекта добавками красного шлама необходимо иметь точные данные о химическом составе элементов и фаз для обеспечения полноты реакций ионного обмена в смесях с железорудным сырьем.

Отобранные образцы красного шлама УАЗа были проанализированы методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ - анализ). Результаты СЭМ-анализа красной шлама приведены на рисунке 3.1. Видно, что фазы гематита присутствуют в виде агрегатов неправильной формы, окруженных Ti, Ca и Al. Кальциевая фаза (CaCO₃) находится в виде массивных агрегатов (Рисунок 3.1. А и в), как указано в РФА, Al₂O₃ показан на рисунке 3.1 В и Е, а каолинитная фаза представлена на рисунке 3.2В и F) содержит Mg, Na, Fe, Ca и Ti.

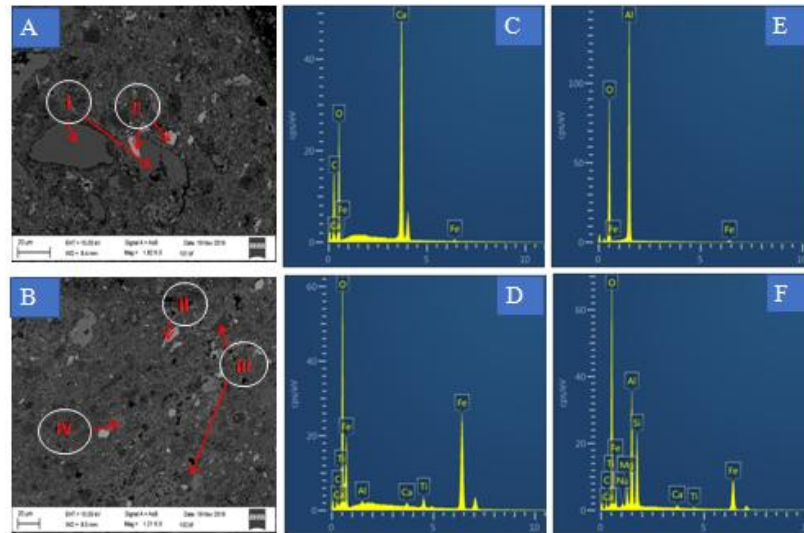


Рисунок 3.1 – (А) СЭМ-изображение образцов красного шлама (А) и (В). (С) анализ из точки I А; (D) анализ из точки II в А и В; (Е) анализ точки III в В; (F) анализ из точки IV в В

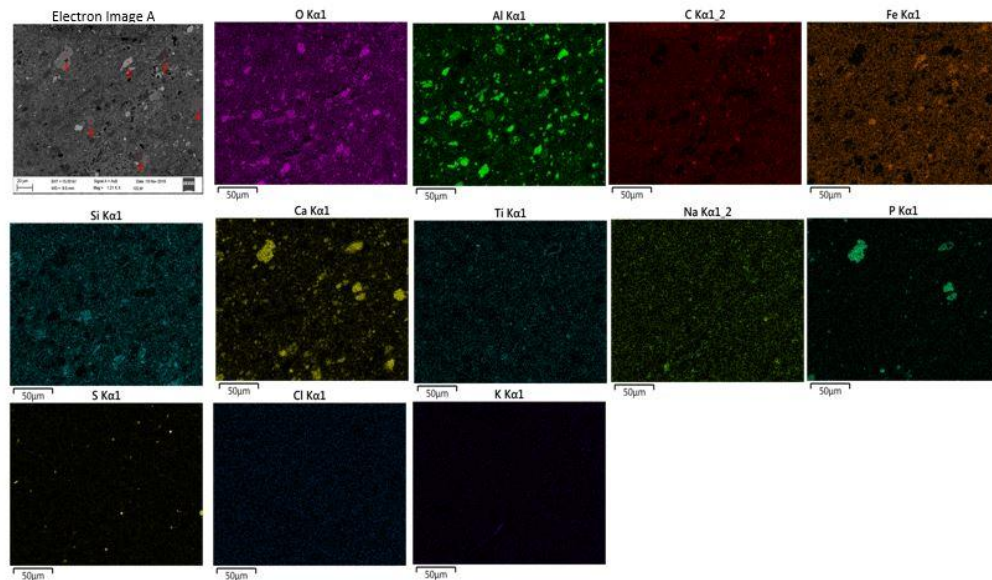


Рисунок 3.2 – Схема распределения элементов красного шлама

Термогравиметрический (ТГ / DTA) анализ образцов красного шлама и образцов смеси красного шлама с углем со стехиометрией 1:0,5, обработанных при нагреве в интервале 50-1400°C, выполнялся на анализаторе Netzsch STA409 PC Luxx (ТУ Оулу, Финляндия) в атмосфере аргона. Образцы смеси красного шлама помещали в платиновый тигель на чашке микровесов, и нагревали в шахтной печи со скоростью 20°C мин (Рисунок 3.3).

Вес исследуемых конечных образцов продуктов среднем составлял 16,04 г, при потере массы 12,44%. На изменение массы оказывает влияние процесс термической обработки, когда на 1 стадии это процесс сушки с удалением влаги и после 800°C, это удаление газообразных продуктов реакций взаимодействия между компонентами

смеси. Но при этом наблюдаются явные скачки, по которым можно определить возможные фазовые переходы, связанные происходящими в это интервал времени реакциями с выделением тепла при последовательном восстановлении оксидов железа. На рисунке 3.4 представлены результаты ТГ – анализа

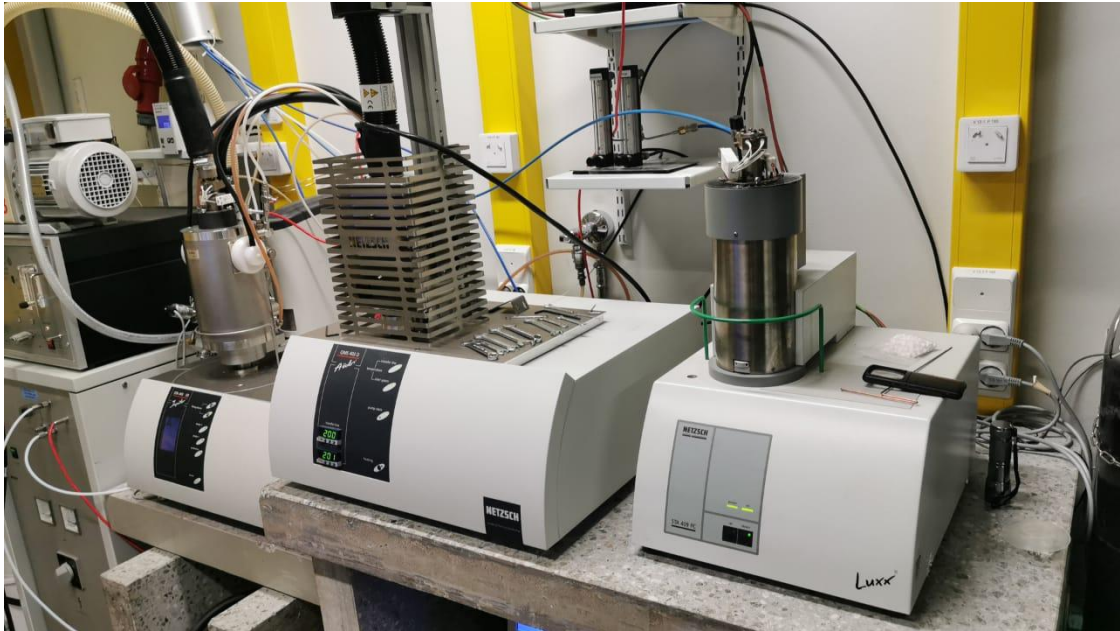


Рисунок 3.3 – Термогравиметрический анализ (ТГ)

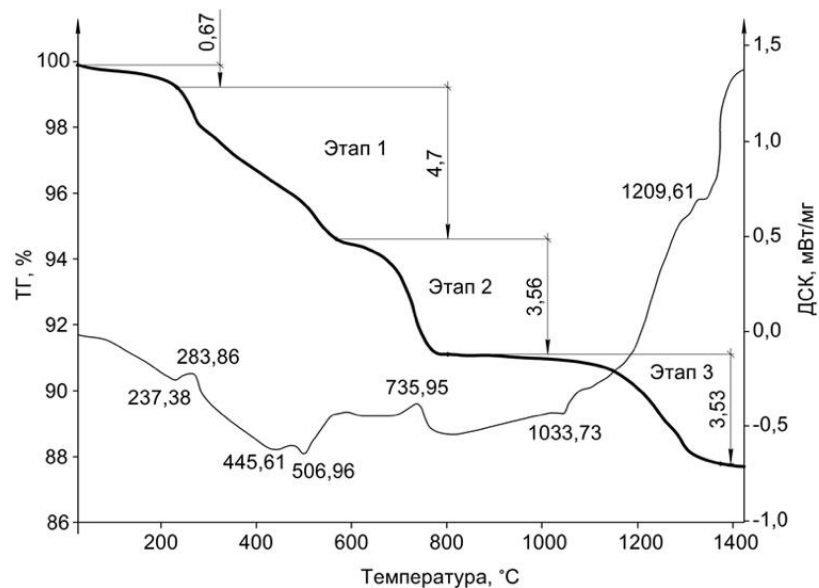


Рисунок 3.4 – Термогравиметрическая кривая во время нагрева образца окатыша красного шлама (УАЗ)

Анализ показал, что на первоначальном этапе термической обработки в интервале температур 40,0-244,8°C потеря массы образцов незначительна и составляет 0,67 %. В этом периоде изменение массы образцов КШ связаны с потерей внешней влаги в первую очередь при испарении. Далее проходят три главные стадии процесса: 1 – в интервале температур 244,8 - 575,7°C, потери влаги 4,70 % связаны главным

образом, с процессами химической адсорбцией воды в первую очередь с декомпозицией гиббсита $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [39], на второй стадии: в интервале температур 575,7 - 897,0°C, потери массы связаны с процессами дегидратации внутренней влаги в каолине с переходом в форму карбоната кальция [126].

Потери массы в этот период составляют 3,56 %, а лимитирующая стадия проходит при температуре 735,9°C, и заканчивается разложением карбоната (кальцита). Как отмечалось ранее в работе [136], карбонат кальция может формироваться в локальных объемах в интервале 560 - 720°C, подобно тому, как каолин разлагается при температуре 600°C. При температурах термообработки между 800 – 1100°C масса образцов практически не снижается. Но на третьей стадии процесса 897,0 – 1400,0°C потери массы составляют 3,53 %, и согласно предыдущим исследованиям в этот промежуток происходит разложение некоторых силикатов, что повреждается эндотермическим пиком на кривой при 1290°C [137].

Таким образом, при нагревании простой смеси красного шлама основные фазовые переходы, связаны с испарением свободной воды, разложением гиббсита с образованием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, дегидроксилированием каолинита, совпадающим с разложением карбоната кальция, образованием небольшого количества гематита по отношению к магнетиту, формированием фаз и некоторых силикатов (содалит). В целом потери массы составляют 12.44% от общей потери массы красного шлама, наблюдавшейся при ТГ анализе всех образцов.

Учитывая переходные состояния красного шлама при нагреве, можно прогнозировать их поведение в смеси с идентичными железорудными концентратами.

3.2 Изучение влияния различных добавок красного шлама в смеси на состав агломерата и его прочностные характеристики

Для определения влияния количества добавок КШ в смесь египетской железной руды на процесс агломерации и качество произведенного продукта, производили смешивания с различным соотношением.

В качестве эталонного образца, использовали стандартный образец египетской железной руды. Далее проводили четыре эксперимента по агломерации с шихтой агломерационной смеси при добавке красного шлама 3, 5, 7 и 10%, как показано в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Состав испытываемых смесей красного шлама и руды

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

При увеличении содержания КШ (с малым размером частиц) более 7% происходит изменение теплоемкости и теплопроводности агломерационного слоя за счет ухудшения проницаемости слоя, происходящего в результате увеличения уровня дисперсности смеси и повышения значения агломерационных зарядов [81]. При этом, важную роль в увеличении прочности агломерата играет наличие в добавке КШ каолинита, который и играет основную модифицирующую роль.

Известно [90, 131], что глинозем способствует образованию фазы SFCA (Силико -феррит кальция и алюминия), и это в конечном итоге, положительно влияет на прочность спекания. С другой стороны, резкое увеличение содержания добавки красного шлама, за счет увеличения фазы SiO_2 , приведет к образованию большого количества стекловидных фаз, что является основной причиной, связанной с более низкой прочностью агломерата.

Для сравнения проводили испытания агломерата на прочность по стандартному методу, описанному во 2 главе. Испытания проводили с образцами агломерата с различным содержанием КШ и сравнивали с показателями доменного агломерата египетской сталелитейной компании EzSteel (Египет).

На рисунке 3.5 показано изменение, как прочности агломерата, так и готового агломерата в зависимости от количества добавок красного шлама в процентном соотношении.

Видно, что увеличение содержания КШ влияет на прочность агломерата. Резкое изменение состояния реакционных смесей красного шлама и египетской железной руды указывает на то, что добавление в агломерационные смеси низкощелочных остатков боксита приводит к образованию гораздо большего количества ферритов Al-Si в зоне высокотемпературного спекания со снижением количества стекловидной фазы. Это подтверждается данными фазового состава агломерата, когда наблюдается снижение SiO_2 , что также отмечается в работе [170].

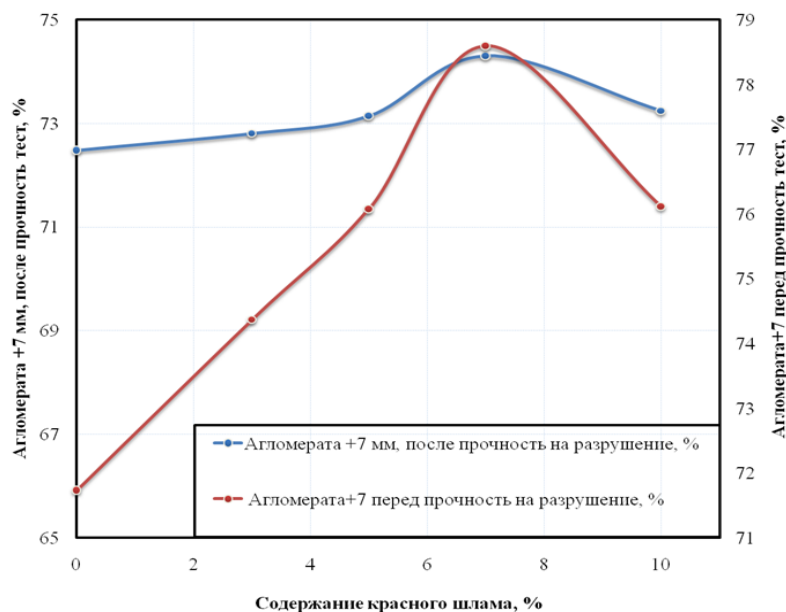


Рисунок 3.5 – Влияние содержания КШ на прочность агломерата и готового агломерата

3.3 Влияние содержания КШ на скорость и производительность агломерации

Для оценки эффективности процесса агломерации при вариации содержания модифицирующих добавок красного шлама в египетской железной руде необходимо было выяснить кинетические особенности процесса. На рисунке 3.6 показано влияние содержания КШ в агломерационной шихте на скорость процесса агломерации, что вертикальная скорость спекания постепенно уменьшалась с добавлением красного шлама. Таким образом, было отмечено, что высокая тонкость отходов красного шлама будет способствовать снижению эффективности грануляции и уменьшению вертикальной скорости. Эффективность грануляции влияет на проницаемость слоя, скорость потока воздуха в агломерационном слое, скорость спуска фронта пламени и температурный профиль слоя как функция времени [199].

Видно, что скорость спекания постепенно уменьшалась с добавлением в шихту новых порции красного шлама, особенно после 3%-ного содержания КШ. Мелкодисперсное состояние коагулированных частиц красного шлама снижает эффективность грануляции и скорость процесса. Качество грануляции влияет на проницаемость слоя, скорость потока воздуха в агломерационном слое, скорость развития фронта пламени и температурный профиль слоя, как функции времени, что и подтверждается в работе [199].

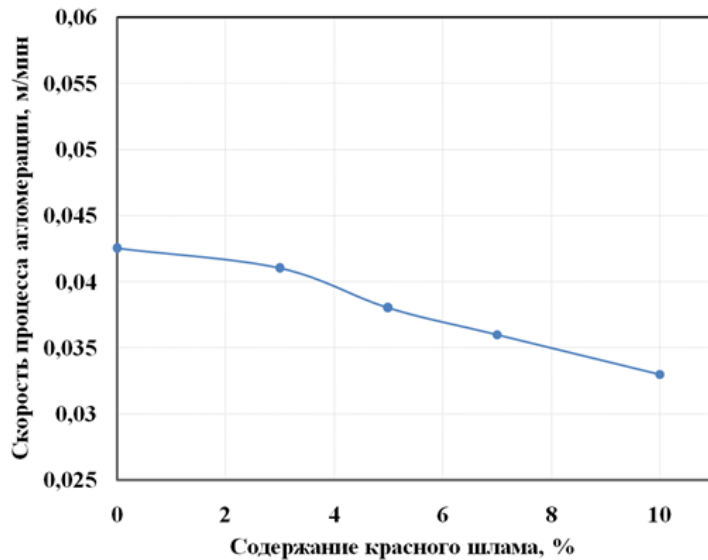


Рисунок 3.6 – Влияние содержания КШ на скорость процесса агломерации

Изучали характеристики агломератов с различным содержанием модифицирующих добавок КШ и их влияние на производительность агломашины и поведение в условиях доменной плавки. Влияние содержания агломерационной шихты КШ, как на производительность агломерационной установки, так и на производительность на доменной печи, показано на рисунке 3.7.

Установлено, что увеличение содержания КШ приводит к незначительному снижению как производительности агломерационной установки, так и производительности доменной печи. Снижение этих производственных мощностей можно объяснить высокой дисперсностью частиц КШ, которая, в целом, снижает проницаемость агломерационной шихты, а соответственно, уменьшает скорость процесса спекания по глубине агломерационного слоя, как уже упоминалось ранее. Это напрямую приводит к снижению объема производства агломерата, поэтому, можно заключить, что из всех вариантов модифицирования шихты, оптимальное содержание красного шлама должно контролироваться в пределах 3-5%.

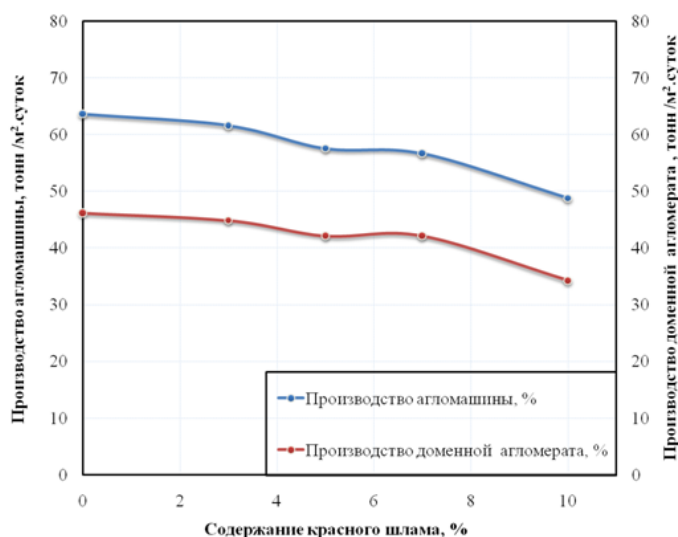


Рисунок 3.7 – Влияние содержания КШ на производительность агломерационной машины и Д.П. двора

3.4 Изучение фазового состава и структуры модифицированного агломерата

После проведенных опытов определяли фазовый состав всех образцов агломерата, для того чтобы изучить полноту всех процессов реакционного обмена и фазовых переходов, в первую очередь, оксидов железа.

На рисунке 3.8 показан фазовый состав агломерата. На рисунке 3.8 представлены для сравнения микроструктуры агломератов, полученных из шихты, с различным содержанием КШ. Видно, что образец агломерата (образец без добавления КШ) состоит из гематита (H), магнетита (M), вюститита (W), SFCA (S) и силиката кальция (C). При увеличении содержания КШ отчетливо заметно незначительное уменьшение фазы гематита с соответствующим увеличением фазы магнетита. Кроме этого, легко заметить, что увеличение содержания КШ приводит к увеличению образования фазы $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$. Можно предположить, что появление этой фазы без ее модификации в фазу $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ связано с наличием TiO_2 , который всегда содержится в добавленном КШ.

В проведенных ранее исследованиях указывалось [204], что TiO_2 может действовать в качестве стабилизатора $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ -фазы, предотвращая ее превращение в $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ -фазы. Образование $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ -фазы приводит к увеличению объема примерно на 10%, и это расширение приводит к ухудшению конечной прочности на спеканию [6].

Таким образом, именно стабилизация может быть еще одной причиной увеличения прочности агломератов с увеличением содержания КШ.

Микроструктура на различных участках образцов агломерата была тщательно исследована, чтобы определить влияние содержания КШ на микроструктуру агломерата.

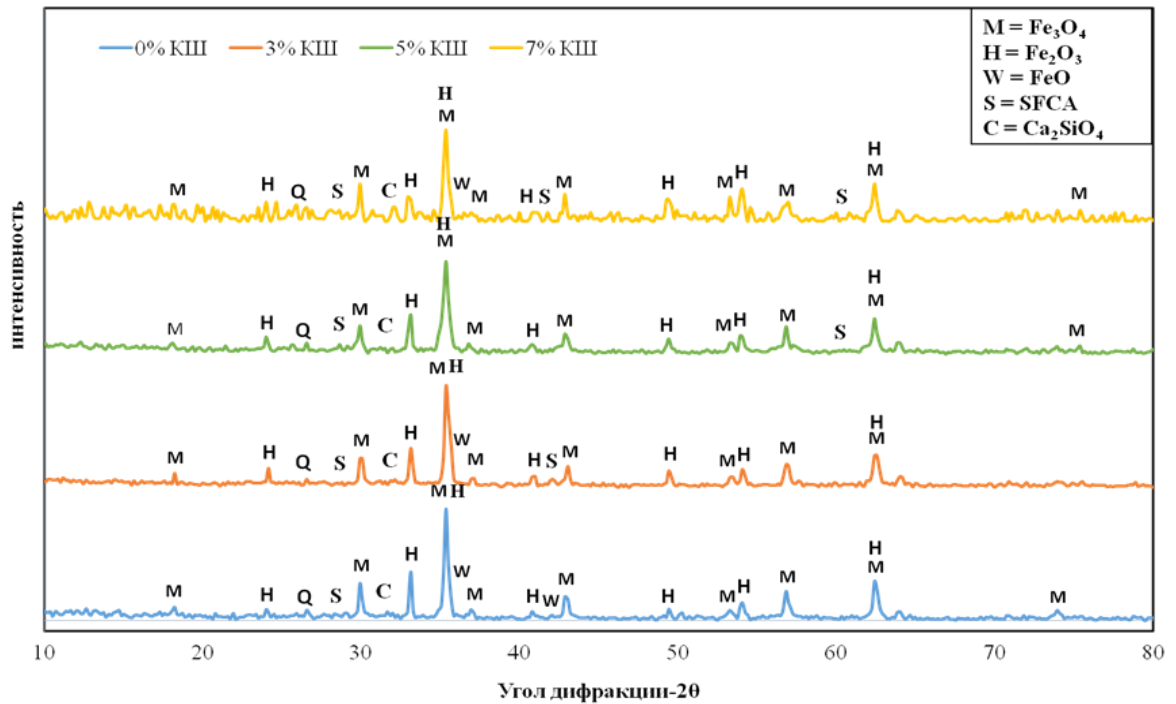


Рисунок 3.8 – Минералогический состав полученного агломерата с различным содержанием КШ

Можно обнаружить, что добавки КШ коренным образом изменяет микроструктуру полученных агломератов, что подтверждает их модифицирующий эффект. Электронно-микроскопические исследования образца рефракционного агломерата (Рисунок 3.9А) показывает, что он в основном состоит из магнетитовых (белых), гематитовых (серых), силикатных фаз с небольшим количеством SFCA и (черных) пор.

Увеличение содержания КШ приводит к уменьшению содержания гематита и увеличению содержания силикатных и SFCA фаз. Увеличение силикат образующего компонента (феррита Al-Si), и уменьшение количества стеклофазы при увеличении содержания КШ согласуется с наблюдаемыми ранее процессами, определенными в работе [170].

Формирование устойчивого металлического каркаса с нитевидными связями металлического железа в теле агломерата, в итоге, определяет его прочностные характеристики, особенно при 3%-ной добавке КШ.

Агломерат, содержащий 5% КШ (Рисунок 3.9С) фазы гематита на поверхности, характеризуется появлением большого количества мелких пор, и разрывов нитевидных связей.

В агломерате, содержащем 7% КШ, обнаружены фазы гематита, магнетита, феррита кальция, силикатов и шлака. Количество фаз феррита кальция увеличивалось с повышением содержания КШ до 7%, как видно на рисунке 3.9D. Образование β - Ca_2SiO_4 является одной из существенных микроструктурных особенностей, обнаруженных при добавке КШ. Можно предположить, что присутствие оксидов минералов, существующих в КШ (таких как Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 и P_2O_5), может способствовать стабилизации β - Ca_2SiO_4 . Кроме этого, присутствие силиката в расплаве агломерата может иметь аналогичный эффект и усиливать образование β - Ca_2SiO_4 , как было показано в работе [67].

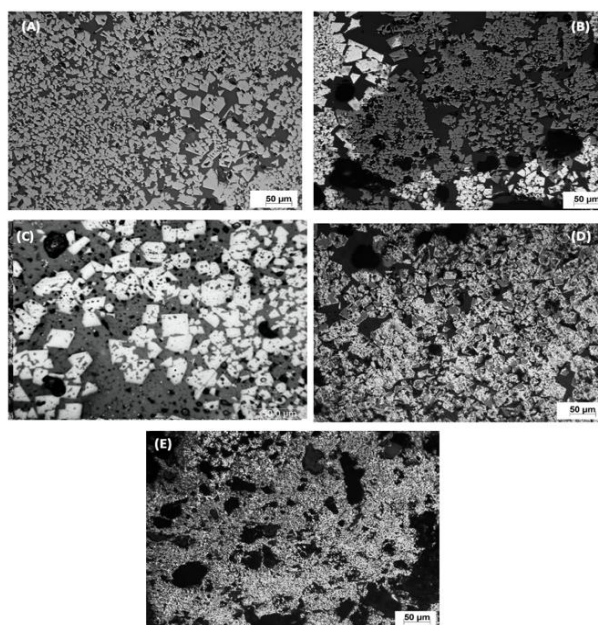


Рисунок 3.9 – Микроструктуры модифицированных агломератов, содержащие 0-10% КШ, (а) 0% КШ, (Б) 3% КШ, (в) 5% КШ, D) 7% КШ и E) 10% КШ. (черный = поры, белый и серый = магнетит и гематит, а темно-серый = стеклянная фаза и немного ларнита (β - Ca_2SiO_4))

Степень восстановления оксидов железа во время процесса агломерации смесей египетской железной руды с различными добавками КШ, является основным показателем эффективности процесса

На рисунке 3.10 представлены результаты влияния добавок красного шлака в шихту на степень восстановления соединений агломерата.

Видно, что агломерат, содержащий 3% КШ, обладает самой высокой редуцирующей способностью при степени восстановления около 86%. Повышение содержания КШ более 3% приводит к значительному ухудшению редуцирующей способности агломерата. Такое поведение можно объяснить влиянием фаз глинозема в составе агломерате.

При первой добавке КШ (3%) количество глинозема, потребляемого в процессе образования фазы SFCA (Силикоферрит кальция и алюминия), и эта фаза отвечает за улучшение газопроницаемости и, следовательно, может повлиять на восстановления эффективности процесса агломерации [210]. С другой стороны, значительное увеличение содержания КШ (более 3%) приводит к образованию жидких стекловидных фаз в процессе агломерации, что, в свою очередь, приводит к образованию большего количества шлаковых фаз и плотной микроструктуры и, как следствие, замедляет процесс восстановления агломерата. Этот результат свидетельствует о том, что при добавлении 3-5% КШ к шихте происходит образование агломерата с наибольшей восстановительной способностью, приемлемыми свойствами агломерата и приемлемыми параметрами процесса агломерации.

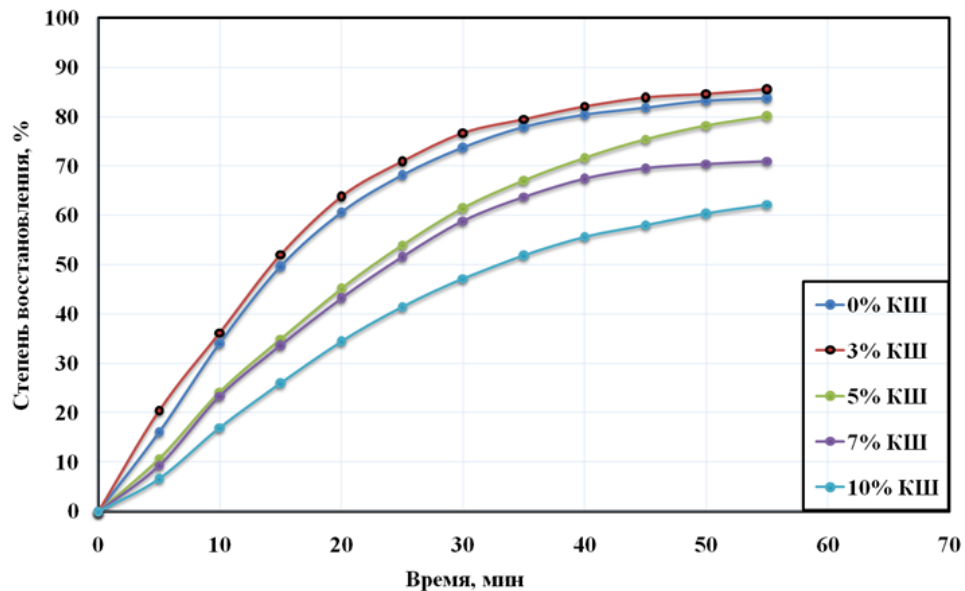


Рисунок 3.10 – Влияние содержания КШ на восстановление агломерата

Соответственно, добавку 3-5% КШ с состав агломерационной шихты, можно принять наиболее подходящим вариантом для производства железорудного агломерата из египетского железорудного концентрата.

Фазовый состав агломерата, полученный при вводе 3-5%-ной добавки КШ после восстановления, показан на рисунке 3.11.

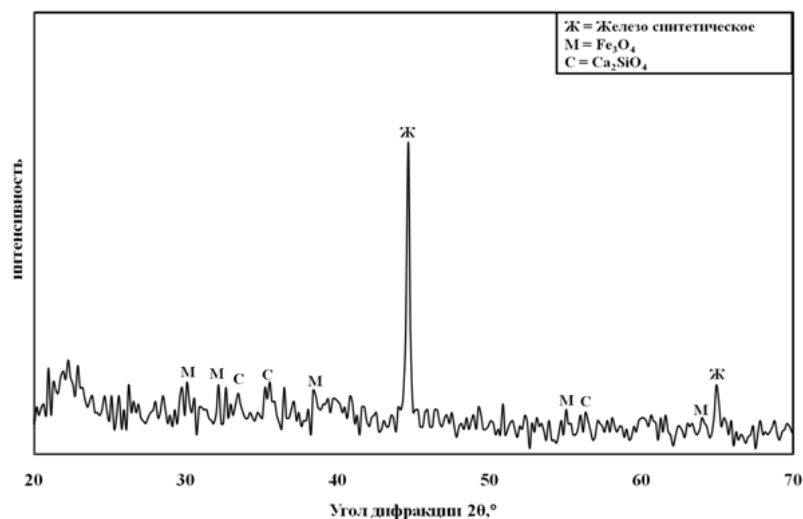


Рисунок 3.11 – Состав полученного 3% КШ агломерата восстановление при 800 °С

Анализ состава агломерата с 3% КШ показал, что основной фазой восстановленного агломерата является металлическое железо с присутствием небольшой доли фаз как силиката магнетита, так и силиката кальция [107].

3.5 Выводы по 3 главе

Изучено влияние добавок красного шлама в смеси железорудных концентратов египетских руд, в которых КШ выполняет функцию модифицирующего агента для воздействия на структуру, которая определяется фазовыми переходами и реакциями ионного обмена между компонентами смеси. По результатам проведенных экспериментов при различном соотношении компонентов шихты можно сделать следующие выводы:

1. Установлено, что при нагреве образцов красного шлама со скоростью 20 °С в мин в заданном интервале температур 50-1400 °С, 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. Прочность готового агломерата сначала возрастает с увеличением содержания модифицирующей добавки до максимума при 5% содержания КШ, а затем уменьшается, что свидетельствует о лимитирующей стадии процесса массопереноса.

3. Установлено, что производительность как агломерационной установки, так и доменной печи, снижается с увеличением содержания КШ более 5%. Основное влияние на производительность, при повышении содержания КШ, оказывает скорость спекания слоя, которое значительно снижается из-за мелкодисперсных частиц красного шлама, и низкой проницаемости агломерационного слоя.

4. Степень восстановления оксидов агломерата максимально увеличивается при добавках 3 % КШ в агломерационную шихту, и составляет около 86%. Повышение степени восстановления объясняется влиянием γ - Al_2O_3 , который увеличивал восстановительную способность агломерата.

5. Образование β - Ca_2SiO_4 является одним из важных признаков, обнаруженных при добавлении КШ, что подтверждается наличием основных восстановленных фаз металлического железа, магнетит и силиката кальция.

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

ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КРАСНОГО ШЛАМА В УСЛОВИЯХ ВОДОРОДНОЙ И МИКРОВОЛНОВОЙ ОБРАБОТКИ

В главе 4 наряду с решением вопросов прямого восстановления смесей красного шлама углеродными наполнителями различного типа обсуждаются вопросы воздействия на окатыши, с целью получения высокопрочных агломератов для целевого использования в доменной плавке. Оценивается эффективность, и экономическая целесообразность при воздействии на шихтовые смеси при помощи водородного потока и обработкой микроволнами в сравнении с прямым восстановлением с углеродом.

4.1 Особенности прямого восстановления смесей красного шлама с углеродными наполнителями

Традиционные технологии восстановления смесей углеродными наполнителями для получения прочных агломератов зависят от предварительных условий на стадии подготовки смесей для окомкования и брикетирования [70, 216].

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. На первом этапе, при подготовке смеси (КШ + бентонит + кокс) было исследовано влияние добавок воды и дозирования связующего материала на качество гранул, и были выявлены оптимальные параметры гранулирования. Изучали влияние одного фактора при стабилизации значений других параметров. При этом, исходя из того, что все факторы изменяются независимо друг от друга, т.е. сначала изменяется один фактор, а все остальные остаются без изменения, потом изменяются два при неизменности остальных и т.д.

В связи с этим в условиях 86 % красного шлама, 12 % угля и содержания бентонита 2 %, при добавлении воды и смешивании получали комбинированную смесь с влажностью от 5 % до 12 %. После этого для каждой образца сырого окатыша проводили испытания на сжатие (Рисунок 4.1). 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 [80]. При

фиксировании параметра влажности 8% наблюдалось изменения прочности окатышей на сжатие с содержанием бентонита 1,0%; 1,5%; 2,0%; 2,5% и 3,0%. Результаты экспериментов представлены на рисунке 4.2.

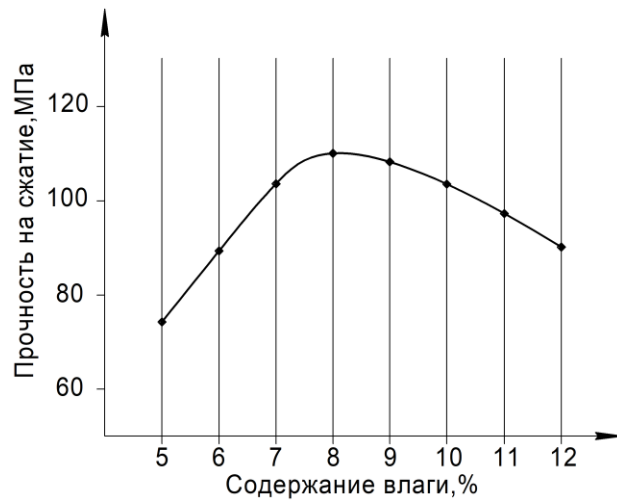


Рисунок 4.1 – Влияние содержания влаги на прочность окатышей при сжатии

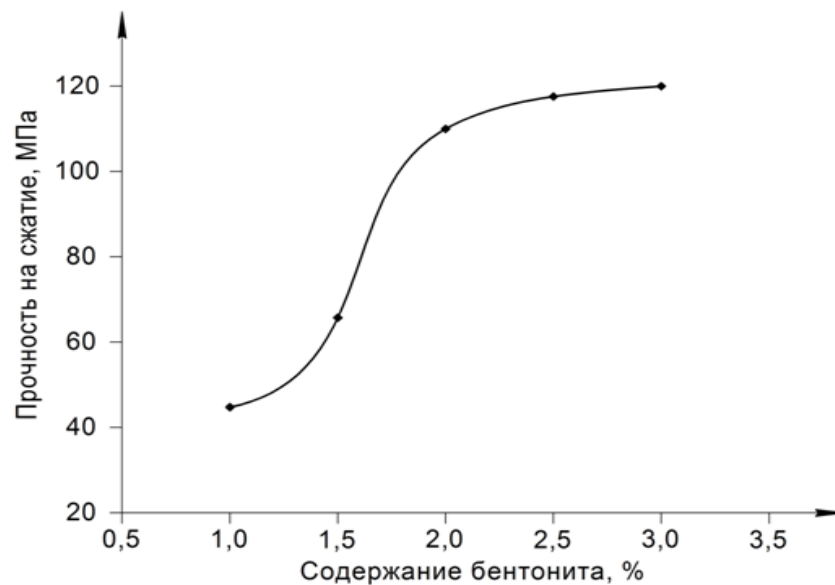
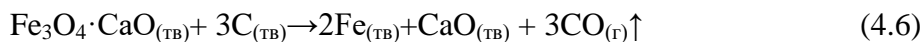
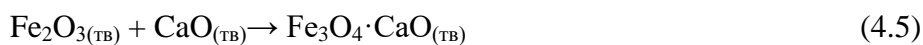
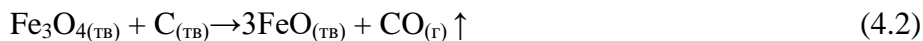
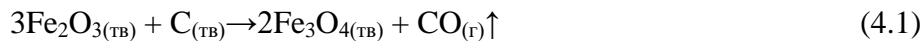


Рисунок 4.2 – Влияние содержания бентонита на прочность при сжатии

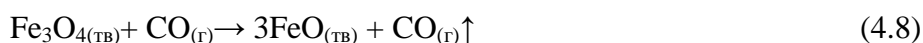
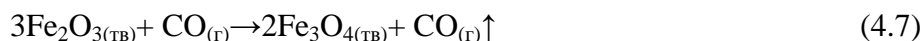
Из рисунков 4.1 и 4.2 видно, что при содержании бентонита 2% достигается оптимальная прочность образца, а при повышении содержания бентонита более 2,2 % прочность меняется незначительно, следовательно, нет надобности добавлять большее количество бентонита в смесь в связи с повышением стоимости изготовления окатышей. По всей видимости, дополнительное сцепление частиц КШ с коксом (адгезия) обеспечивается за счет активной поверхности последних [5]. Следовательно, для комбинированной смеси приняли содержание бентонита в смеси 2%, при содержании внешней влаги 8%.

В соответствии с известными данными [52, 60, 140] при определенных условиях карботермического способа восстановления возможны фазовые переходы оксидов (от гематита) до элементарного железа по циклам $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$, и в конце основной переход во фракции восстановленного железа $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$. Основной задачей является обеспечение условий для максимального восстановления железа при снижении доли активатора (углерода) в объеме каждого окатыша.

В нашем случае, при постепенном нагреве окатышей после операции сушки в атмосфере азота и процессе восстановления выделялись газы CO и CO_2 , состав и объем которых определяли при помощи газоанализатора-приставки Pfeiffer Vacuum Prisma Plus, вмонтированной в печь. Температуру в печи контролировали постоянно через ПИД-регулятор Schneider Electric, который был соединен с платино-родиевой термопарой. Анализ показал, что при постепенном нагреве происходит несколько реакций восстановления (4.1)-(4.6).



При взаимодействии с реагентами пузырьки газа CO контактируют с промежуточными фазами и переходят в CO_2 по следующим реакциям (4.7)- (4.9).



Помимо изучения процессов фазовых переходов оксидов железа до восстановленной фракции железа рассматривали влияние размеров коксовой мелочи при температуре 800 °С. Было показано, что разные размеры частиц кокса вызывали различные начальные скорости реакции. Скорость восстановления композитных окатышей КШ с коксом с размером частиц 45-38 мкм была очевидно больше, чем остальных, что объясняется более активным горением частиц кокса и разницей площади удельной поверхности. На рисунке 4.3 представлено влияние размеров частиц кокса на изотермическое восстановление.

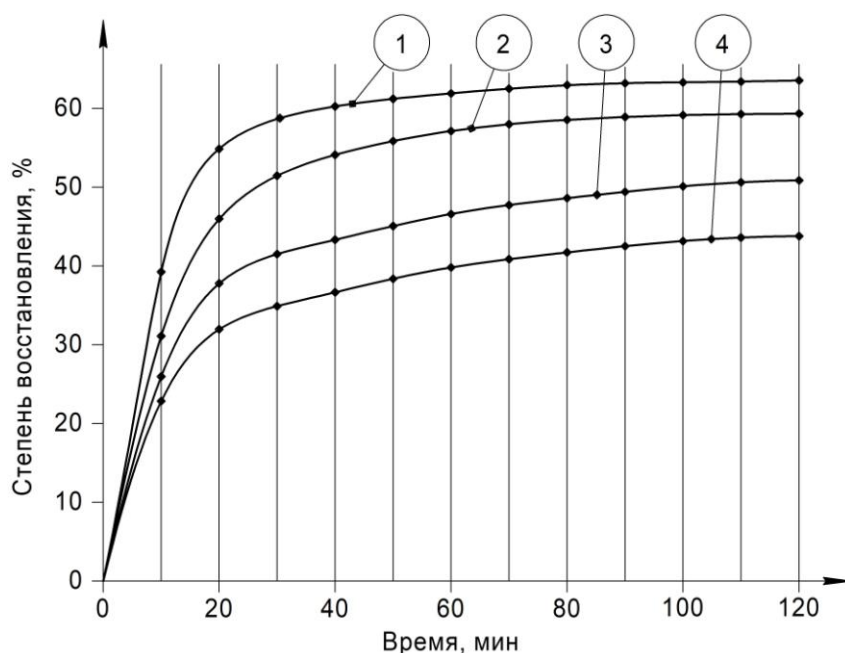


Рисунок 4.3 – Влияние размеров частиц углерода на изотермическое восстановление:

1) 38-45 мкм; 2) 45-75 мкм; 3) 75-150 мкм; 4) 150-250 мкм

Были проведены исследования по влиянию различных температур на восстановление оксида железа. Термодинамические расчеты и справочные данные [140] подтверждают ход этих реакций в заданных температурных условиях (формулы 3-11). На рисунке 4.4 показана зависимость скорости восстановления от температуры нагрева. Степень восстановления имела быстрый скачок при 1100°C , что означает, что реакция протекала интенсивно.

Видно, что повышение температуры приводит к увеличению скорости восстановления, в частности, при 900°C изменения в большую сторону проходят более интенсивно, чем в других случаях. Обжиг при температуре выше 900°C сопровождается повышением трудоемкости процесса.

Результаты исследования отобранных в различные периоды времени образцов окатышей, полупродуктов и полученных окатышей, представлены на рентгенограммах (Рисунок 4.5) при различных температурах.

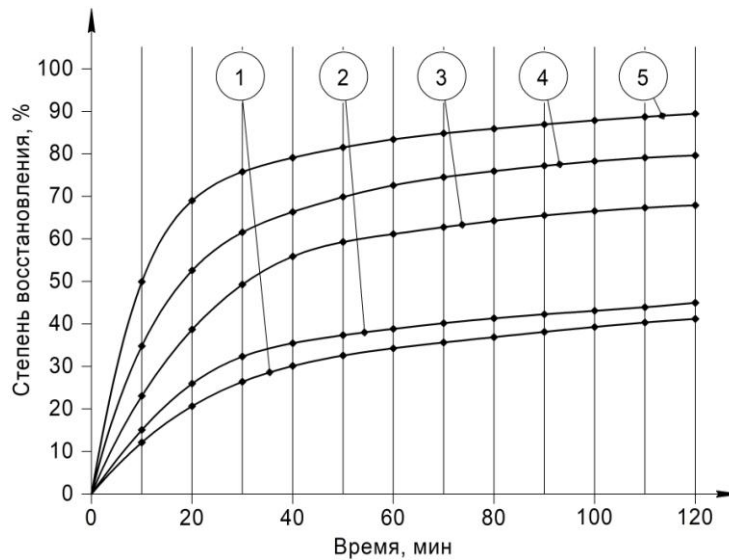


Рисунок 4.4 – Степень восстановления при различных температурах:

1) 700°C; 2) 800°C; 3) 900°C; 4) 1000°C; 5) 1100°C

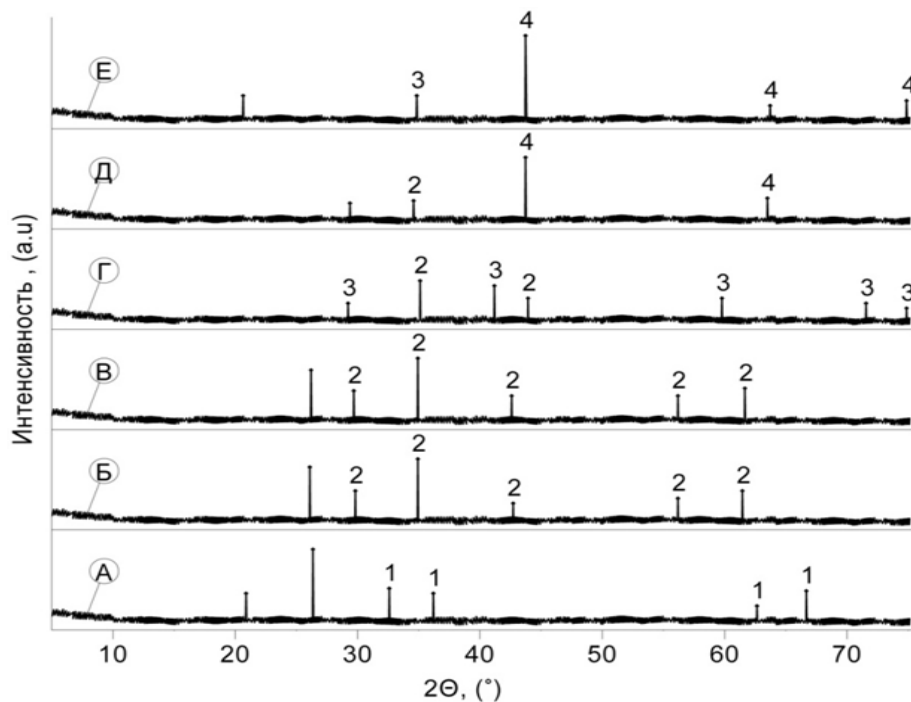


Рисунок 4.5 – Рентгеноструктурный анализ окатышей КШ с углеродом, %: А) 20°C; Б) 700°C;

В) 800°C; Г) 900°C; Д) 1000°C; Е) 1100°C; 1) Fe_2O_3 ; 2) Fe_3O_4 ; 3) FeO ; 4) Fe

Трансформацию и фазовые переходы оксидов железа можно увидеть по соответствующим пикам. При комнатной температуре 20 °С преобладающей фазой была Fe_2O_3 . При 700 °С возрастает количество Fe_3O_4 . Восстановление Fe_3O_4 до FeO происходит в период нагрева между 800°C и 900°C и завершается в интервале при 900-1000°C. Период агломерации окатышей начинается с появлением фаз восстановленного железа при 1100 °С.

Общее содержание железа и содержание металлического железа в КШ после восстановления определяли химическим методом по российскому стандарту ГОСТ 23581.11-79.

Степень металлизации использовалась для описания восстановления красного шлама композитных окатышей, который может быть рассчитан в соответствии с уравнением (4.10):

$$\eta = M_{\text{Fe}} / T_{\text{Fe}} \times 100\%, \quad (4.10)$$

где η - степень металлизации (масс. %),

M_{Fe} - содержание металлического железа в восстановленных окатышах (%),

и T_{Fe} - общее содержание железа после восстановления (масс. %).

Степень металлизации в продукте восстановления композиционных окатышей КШ с коксом достигла 73,42% при 1100 °С, что подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа (Рисунок 4.6)

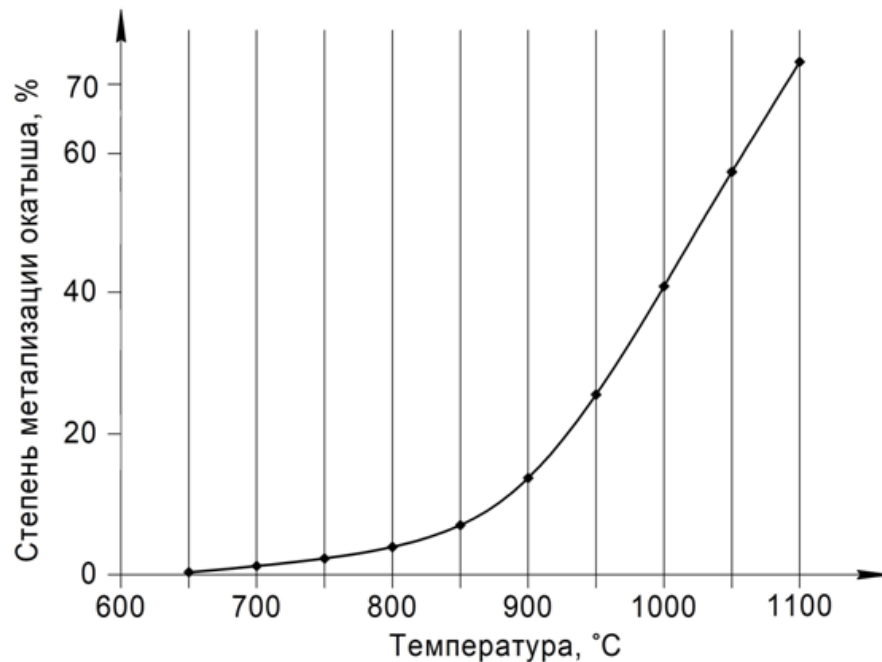


Рисунок 4.6 – Влияние температуры на прочность окатышей при сжатии, %: 1) Fe_2O_3 ; 2) Fe_3O_4 и FeO ; 3) Fe

Восстановление гематита из композитных окатышей начинается с 650 - 700 °С. Содержание металлического железа до 900°С очень мало и начинает стремительно возрастать выше 1000°С. Степень металлизации в продукте восстановления композиционных окатышей КШ достигла максимального значения 73,42% при 1100°С. Прочность обеспечивается за счет каркаса из восстановленного железа, что создает предпосылки для использования данного продукта в качестве шихтового материала для доменной плавки.

4.2 Водородотермическое восстановление смесей красного шлама с углеродом

Внешнее воздействие на комбинированные окатыши на основе красного шлама может дать свои положительные результаты, для повышения скорости фазовых переходов и повышения доли восстановленного железа. В предлагаемом варианте обработки окатышей из красного шлама при нагреве в водородном потоке решает важную проблему связанную с удалением таких компонентов, как фосфор, сера и др., которые неблагоприятно сказываются на доменном процессе.

На первом этапе для удаления внешней влаги (МОИ), образцы КШ подвергали операции сушки в течение 2 часов при температуре 110°C, и далее производили истирание в мельнице Nietzsche. Химический состав и особенности микроструктуры частиц красного шлама определяли при помощи рентгеновской дифрактометрии SEM - анализа, и методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. В качестве связующего, в данном случае, для улучшения окомкования добавляли мелассу (патоку) от 2 до 5%.

На порошковом дифрактометре Siemens D5000 XRD изучали первоначальный минералогический состав смеси красного шлама. Рентгено-флуоресцентный анализ проводили в лабораториях научного центра «Переработка минерального и техногенного сырья» Горного университета и Оулу Университета в Финляндии. На анализаторе Bruker AXS S4 Pioneer был выполнен химический анализ образцов красного шлама. Основные элементы были идентифицированы на вращающемся стеклянном диске для уменьшения воздействия примесей.

После извлечения сырых окатышей из барабана смесителя, их просушивали в течение 56 часов, и подвергали испытанию на прочность (при сжатии между двумя параллельными пластинами) при сдавливании и сбрасывании с высоты 50 см. Для каждого окатыша производили расчет потери массы, и вычисляли среднеарифметическое значение испытания на прочность. Тест проводили по стандартной методике, и повторяли его 3 раза при одних и тех же условиях для окатышей размером 3-7 мм.

Для определения осыпаемости окатышей, проводят (свободным падением) с высоты 46 см на стальную или бетонную плиту. Устойчивость к повреждениям при падении показывает, как часто «зеленые» и сухие окатыши могут падать прежде, чем они покажут заметные трещины или крошатся. Количество капель регистрируется для каждого окатышей. Среднеарифметические значения крошения десяти окатышей дают для них сопротивление разрушению.

Для определения коэффициента сопротивления к динамическому разрушению КД окатышей проводят через тест свободного падения. С высоты 46 см на стальную плиту падает образец. Устойчивость к повреждениям при падении показывает отношение целых окатышей к разрушенным. Тест проводился 3 раза с влажными окатышами (первый день) 24 часа и их просушивали 56 часов сухими (после трех суток). Количество разрушенных частей регистрируется для каждого эксперимента и определяется на основании среднеарифметического.

На рисунке 4.7 показана технологическая схема эксперимента комплексной переработки красного шлама для получения агломерата с высоким содержанием металлизированной фазы.

Вначале загружали в приемную емкость 200 г красного шлама с 12% содержанием влаги при различном количестве мелассы 2 - 5%, и далее смесь распыляли на поверхность вращающегося дискового барана смесителя 3. Производительность смесителя для получения сырых окатышей размером 3 - 7 мм рассчитывали по формуле (4.11).

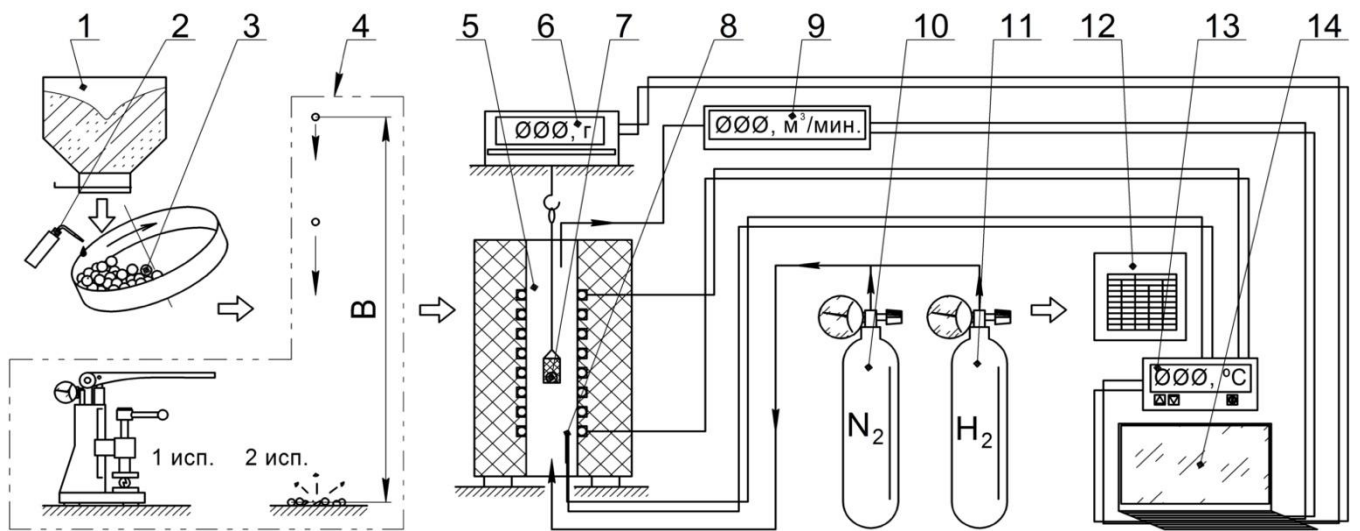


Рисунок 4.7 – Технологическая схема эксперимента комплексной переработки КШ:

1 – бункер с красным шламом; 2 – дозатор воды со связующим; 3 – дисковый окомкователь; 4 – испытания на прочность; 5 – шахтная печь с корзиной Ni - Cr; 6 – электронные весы; 7 – корзина Ni - Cr с окатышами; 8 – нагревательный элемент и термопара; 9 – расходомер; 10 – баллон с азотом; 11 – емкость с водородом; 12 – цифровой преобразователь с ПИД - регулятором; 13 – терм контроллер; 14 - ЭВМ

$$P_p = W_p / W_F * 100 \quad (4.11)$$

где: P_p – производительность образования окатышей с размером 3 - 7 мм, %;

W_p – масса окатышей с заданным размером, г;

W_F – масса красного шлама, загруженного в дисковый смеситель, г;

Изучено влияние добавления различного количества связующего - мелассы (1-4%) при стабильной влажности окатыша 8%.

Установлено, что с увеличением доли мелассы производительность получаемого продукта увеличивается, как показано в таблице 4.1. Это связано с тем, что с увеличением количества связующего, растворенного в воде, вязкость жидкости увеличивается, что приводит к тому, что капиллярное давление жидкости между более мелкими частицами выше, чем у более грубых частиц, что вызывает их связывание, а может быть, связано с тем, что межчастичные силы уменьшаются с увеличением размера частиц [74, 169].

На рисунке 4.8 показано влияние количества мелассы, добавленной в смесь красного шлама, на прочность на сжатие влажного (зеленого) КШ сырого окатыша, в первые сутки. Установлено, что в двух случаях прочность на сжатие КШ сырого окатыша увеличивается до 3% мелассы, то при дальнейшем добавлении мелассы прочность на сжатие снижается, а результаты теста показывают, что для окатышей после 56 часов выдержки, показатели прочности повышаются.

Таблица 4.1 – Характеристики с различным содержанием мелассы в смеси КШ

Добавки мелассы, %	Размер окатыша	Производительность смесителя, %
1,0	диаметр (3-7 мм)	20,0
1,5		31,3
2,0		42,0
3,0		43,2
4,0		38,4

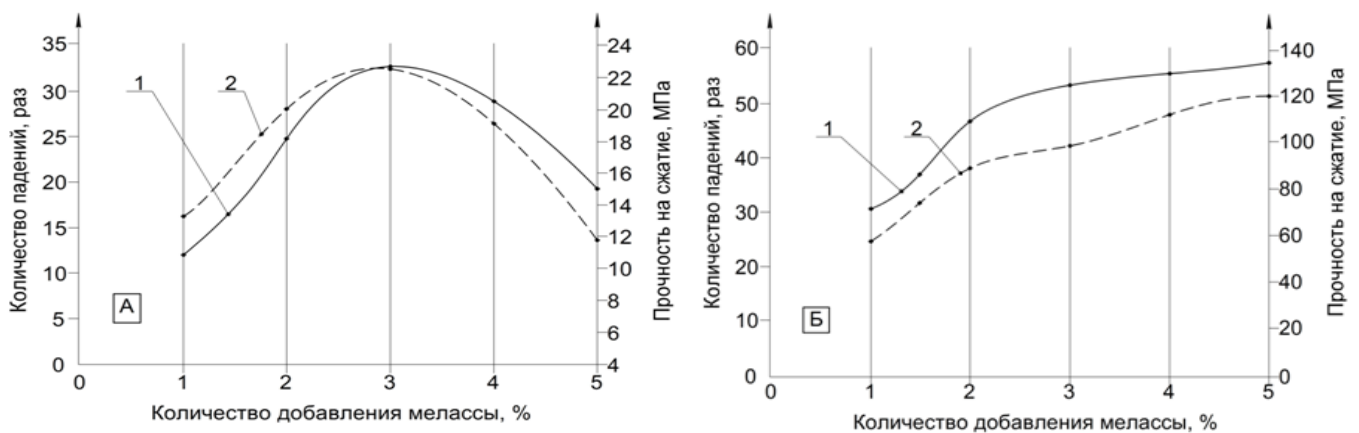


Рисунок 4.8 – Влияния содержания мелассы %, на количество падений и прочность на сжатие для сырого и обработанного окатыша КШ

На следующем этапе, просушенные окатыши обжигали в муфельной печи в интервале температур 900 – 1200°C, и изучали поведение окатышей и влияние нагрева в нейтральной и восстановительной атмосфере.

В литературе имеются данные описанные более детально. Эль-Хусейни в работе [75], представил подобную операцию восстановления красного шлама, которую выполняли в вертикальной печи в интервале температур 800 – 1000°C. В качестве регулируемой атмосферы печи использовался азот со скоростью подачи 1 литр в минуту. Окатыши помещали в специальную сетчатую Ni–Cr корзину, и устанавливали ее в центральную зону печи в подвешенном состоянии на 30 минут. Для контроля процесса изменения массы окатышей подвеска корзины была соединена и подключена к электронным весам.

После завершения первой стадии обработки окатышей в печи изменяли режим подачи и производили замену газа с азота на водород. Увеличение давления водорода производили при комнатной температуре.

Часть оксидов (SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, MgO, CaO) которые являются пассивными к восстановительным процессам необходимо переводить в шлаковую составляющую. С другой стороны количество прореагировавшего кислорода при подаче водорода для восстановительных процессов некоторых оксидов, можно соотнести с показателями потери массы. Тогда коэффициент выхода продуктов с учетом потери массы можно рассчитать по следующему уравнению (4.12).

$$R = [(M_1 - M_2) / M_0] * 100 \quad (4.12)$$

где, M₁– первоначальная масса окатыша до этапа восстановления, г;

M₂– масса навески, извлеченная в различные промежутки времени, г;

M₀– масса восстановленного окатыша (агломерата), г.

Согласно работе [140], по диаграмме состояния для стандартных условий при фазовом переходе некоторых оксидов в элементарное, в частности натрий, цинк, свинец при определенной температуре нагрева в печи, возгоняются в пары. В нашем случае в при нагреве окатышей КШ и обработке до температуры 900°C проходит целый комплекс реакций восстановления (4.13-4.16).



После термообработки образцы тестировали на прочность, Результаты тестов на прочность при холодном сжатии для обработанного окатыша при влажности 8% и

содержании мелассы 3% после спекание при температуре 900 – 1200°C показаны на рисунке 4.9. Было указано, что прочность окатышей КШ на сжатие увеличивается при повышении температуры.

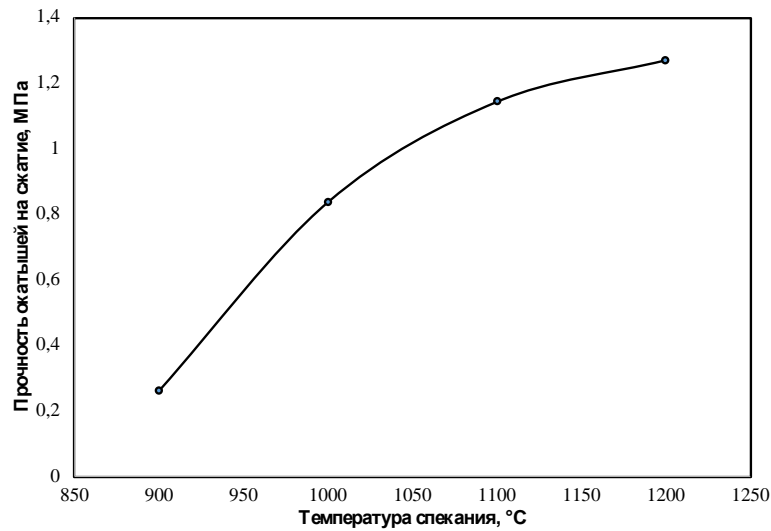


Рисунок 4.9 – Прочность на сжатие КШ окатышей (3% мелассы) при различной температуре

На рисунке 4.10 представлены результаты восстановления КШ окатышей при температуре 900°C в атмосфере водорода с расходом 1л/мин, обработанного при различных температурах при 900, 1000, 1100, 1200°C. Видно, что степень восстановления уменьшается по мере повышения температуры спекания.

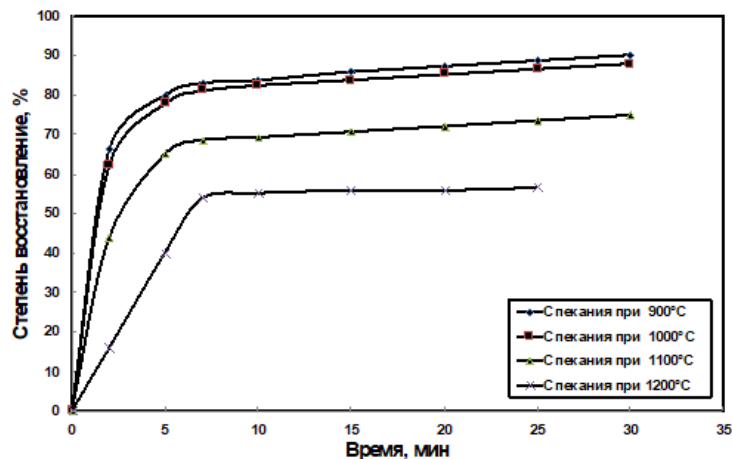
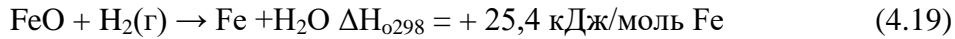
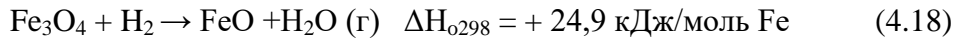


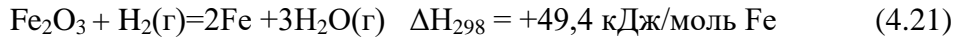
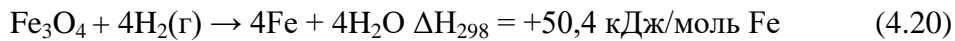
Рисунок 4.10 – Степень восстановления (%) обжига КШ окатышей при 900°C, при скорости водородного потока 1 л в мин

Как отмечалось ранее, процесс проходит в три этапа, когда восстановление начинается при нагреве до 800°C, а основные фазовые переходы проходят в две стадии до температуры. До температуры $T < 900^\circ\text{C}$ проходят следующие реакции (4.17)-(4.19):





Для интервала температур $T > 1100^\circ\text{C}$ (4.20)- (4.21):



Термодинамический анализ показывает, что оптимальные результаты (с выходом восстановленного железа) увеличиваются до 87% при прямой конверсии гематита в фазу магнетита [38].

На основании результатов, приведенных на рисунке 4.11, для исследования скорости восстановления при различном расходе водорода был выбран термообработанный при температуре 900°C окатыш КШ. Опыты проводили при различном расходе водорода H_2 1, 1,5 и 2 л/мин, при постоянной температуре (900°C) в течение 30 минут.

Установлено, что восстановление окатышей КШ имеет быстрый рост с увеличением расхода водорода, как показано на рисунке 4.11, что способствует повышению адсорбции водорода. Далее видно, что скорость реакции увеличивается, и повышение расхода водорода может изменить скорость диффузии газов через пограничный слой, и тем самым долю восстановленных ионов, что в свою очередь приводит к изменению кинетики на всех стадиях процесса.

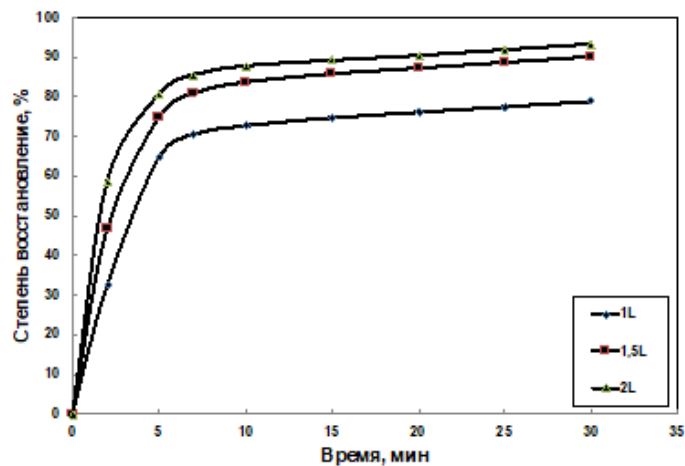


Рисунок 4.11 – Степень восстановления окатышей КШ при 900°C при различном расходе водорода

Результаты процесса восстановления окатышей КШ водородом (H_2), 1,5 л/мин при температурах от 800 до 1000°C показаны на рисунке 4.12. Видно, что на начальных стадиях восстановления скорость восстановления является самой высокой для любой заданной температуры восстановления и постепенно уменьшается до конца реакции восстановления. Повышение температуры приводит к увеличению скорости

массопереноса при диффузии водорода и продуктов реакции, а скорость десорбции при этом увеличивается при удалении кислорода. Кроме того ясно, что степень восстановления, увеличивается с повышением температуры. Высокая степень восстановления окатышей КШ на ранних стадиях связана с восстановлением гематита и магнетита до вюстита, и части вюстита до железа. Относительное снижение скорости реакционных процессов на заключительном этапе связано с восстановлением FeO до Fe.

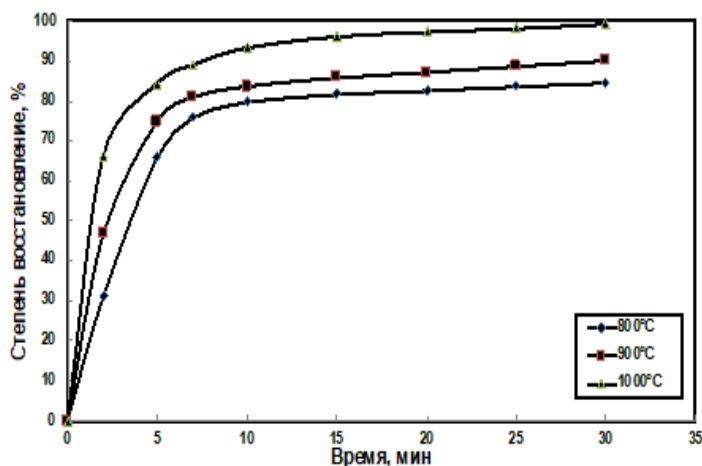


Рисунок 4.12 – Влияние изменения температуры восстановления на степень восстановления при различных времени восстановления, и при постоянном расходе водорода =1,5 л /мин.

Основная идея факториального эксперимента - оценка влияния факторов на исследуемый процесс, сведена к корректировке этих факторов для оптимизации выхода процесса. Прогнозирование выходного отклика осуществлялось путем усреднения экспериментальных данных с данными факториальной модели. Использовали статистический программный пакет Design-Expert 11.1.2, Stat-Ease (Миннеаполис, США), для оценки значимости каждого параметра, с учетом его величины и знака. Знак коэффициента, положительный или отрицательный, указывает либо на прямую, либо на обратную пропорциональность факторов и реакцию процесса при внешнем воздействии.

Соответствующее граничное значение каждого фактора было получено из предварительных экспериментов, Использована полностью ранжированная факториальная схема с различными комбинациями температуры, скорости потока водорода и времени, как показано в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Факторы и уровни экспериментов Бокс-Бенкена

Фактор	Название	Единица измерения	Значения уровня кода		
			-1	0	1
A	Температура	°C	800	900	1000
B	Скорость потока H ₂	л/мин	1	1.5	2
C	Время	мин.	10	20	30

Восстановление красного шлама исследовалось в различных условиях с использованием статистического метода проведения экспериментов. Все экспериментальные условия и проведенные 17 экспериментов обобщены в таблице 4.3, соответствии со статистическим анализом по Box-Behnken.

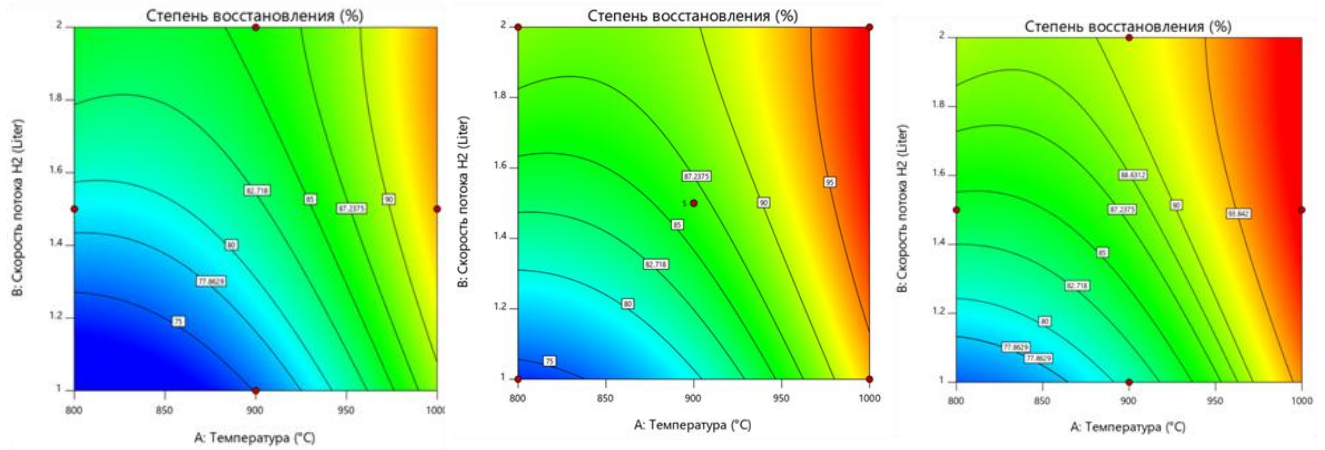
Можно отметить, что восстановление красного шлама в шахтной печи, время и температура являются доминирующими факторами. На рисунке 4.13 показаны контурные графики для восстановления гематита красного шлама. Из анализа модели 3D – поверхности (Рисунок 4.14) очевидно, что для максимального восстановления красного шлама водородом необходим выбор оптимальной температуры, при которой взаимодействие фаз железа с примесями, приводит к образованию парамагнитных фаз железа. Это значит, что восстановление красного шлама регулируется диффузией водорода и газообразных продуктов в течение этого времени. Водород, проходя через поры окатышей красного шлама воздействует и на твердые фазы, в том числе и восстановленного железа коагулируя их. Результаты расчетов показали, что снижение степени восстановления на 90% в течение 30 мин, может произойти при температуре 1000°C при потоке 2 литра водорода в минуту. Следовательно, процесс контролируется (лимитируется) несколькими механизмами.

На основе вышеуказанной модели для восстановления красного шлама водородом получен кластер уравнения, который может составить прогнозную контурную модель и 3D–модель (Рисунок 4.13 и Рисунок 4.14).

Вопросы изучения кинетических особенностей необходимы для понимания хода восстановительных процессов, особенно для прогноза фазовых переходов при изменении энергии активации. Существует много методов для определения изометрических кинетических параметров, описанных ранее [219].

Таблица 4.3 – Матрица планирования эксперимента и уровни факторов

Эксперимент, №	Фактор 2	Фактор 2	Фактор 3	Степень восстановления, %
	Температура, °С	Скорость потока H ₂ , л/мин	(Время, мин.)	
1	900	2	30	93,264
2	900	1,5	20	87,22
3	900	1	10	72,7
4	900	1,5	20	87,22
5	800	2	20	85,94
6	900	1,5	20	87,55
7	800	1,5	10	79,82
8	800	1	20	75,3
9	1000	1,5	30	98,264
10	1000	1	20	96,3
11	900	1,5	20	87,22
12	800	1,5	30	84,69
13	900	1	30	78,87
14	900	2	10	87,7
15	900	1,5	20	83,64
16	1000	1,5	10	93,34
17	1000	2	20	97,4

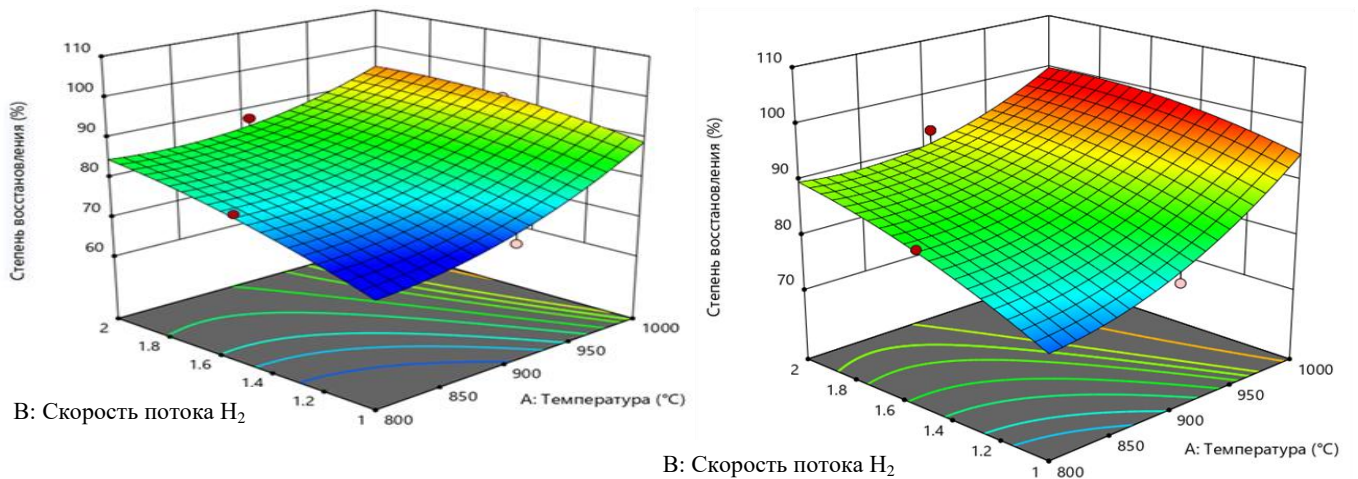


а

б

в

Рисунок 4.13 – Контурные диаграммы восстановления красного шлама, как функции скорости потока и температуры, а) 10 мин. и б) 20 мин. в) 30 мин.



а

б

Рисунок 4.14 – Диаграммы контура восстановления красного шлама как функции скорости потока и температуры при а) 10 мин. и б) 30 мин.

Знание кинетики процесса необходимо для понимания и прогнозирования процессов восстановления. Существует множество методов оценки изотермических кинетических параметров [85, 222], но для данного случая, для определения кинетических параметров использовали уравнение управления диффузионным процессом (4.22) [208]:

$$1 - 2/3R - (1-R)^{2/3} = kt \quad (4.22)$$

где R – степень восстановления, t – время, k – постоянная скорости.

Для изучения кинетических особенностей процесса восстановления с целью получения значения энергии активации проводили термическое восстановление

образцов окатышей КШ в водородной среде при 800, 900°C, и 1000°C в течение 0 – 30 мин.

Значения энергии активации $1-2/3R-(1-R)^{2/3}$ в зависимости от времени при различных температурах восстановления показаны на рисунке 4.15. Применяя несколько кинетических моделей к процессу восстановления, были получены следующие результаты. Энергия активации реакции восстановления и экспоненциальный коэффициент могут быть рассчитаны с помощью уравнения Аррениуса следующим образом (4.23):

$$K=K^0e^{-E_A/RT} \quad (4.23)$$

где: K - константа скорости реакции;

K^0 - экспоненциальный коэффициент;

E_a - энергия активации Дж/моль

T- температура (К);

R - молярная газовая постоянная;

e - Основание натурального логарифма

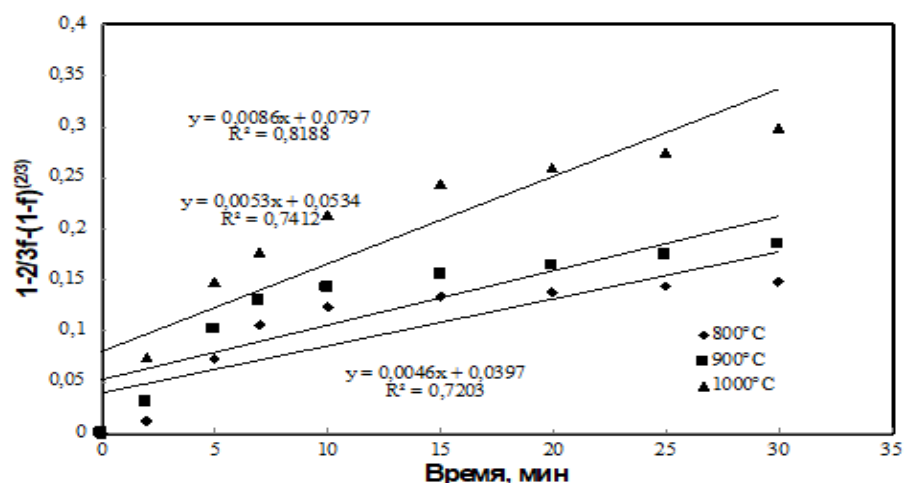


Рисунок 4.15 – Зависимость Соотношение между $1-2 / 3f - (1-f)^{2/3}$ (контролируемая диффузия) и временем восстановления КШ в потоке водородом

На рисунке 4.16 показана схема изменения структуры красного шлама при уменьшении скорости потока H_2 . На рисунке 4.17 представляет пропорциональную зависимость $\ln k$ от $1/T$. Таким образом, энергия активации составляет 35 кДж/ моль [23].

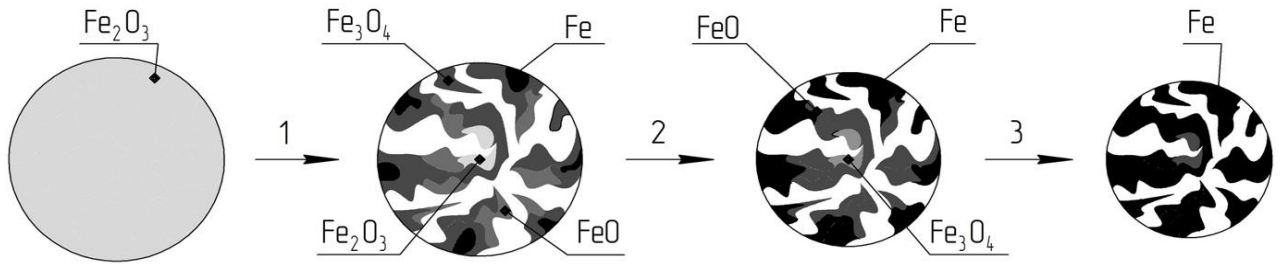


Рисунок 4.16 – Схема изменения структуры гематита в окатышах красного шлама при восстановлении в потоке H_2

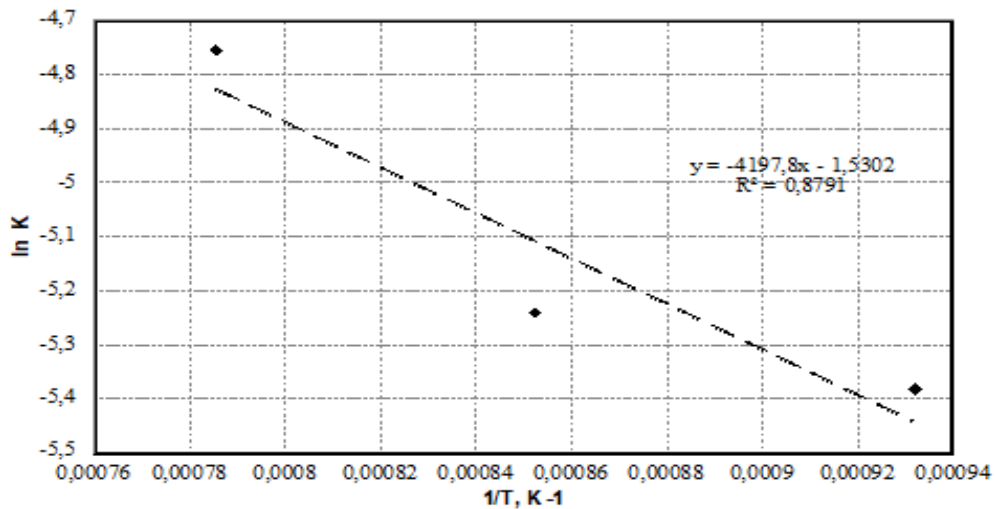


Рисунок 4.17 – Соотношение между $\ln k$ и $1/T$ для моделей диффузионного управления

Можно заключить, что способ обработки окатышей из красного шлама в смеси с мелассой в потоке водорода, при полученных значениях энергии активации, может быть применен, как отдельная стадия технологического процесса получения агломератов КШ для получения шихтовых материалов с целью использования в доменной плавке, как альтернативное сырье. Главной особенностью обработки красного шлама в потоке водорода является вывод вредных соединений и компонентов из состава красного шлама (сера, фосфор, свинец, цинк и т.д.), которые могли бы повлиять на качество плавильного процесса [24].

4.3 Повышение эффективности восстановительных процессов красного шлама при микроволновом нагреве

Микроволновая обработка смесей красного шлама с углеродным восстановителем рассматривается как альтернативный способ для повышения эффективности процесса получения высокопрочных окатышей с металлизированными фазами железа. На рисунке 4.18 показана схема микроволнового устройства.

В качестве сырья использовались тонкодисперсные уральские бокситовые остатки и твердотопливные восстановители в виде древесного угля. Красный шлам,

который был отобран на Уральском алюминиевом заводе (Россия, Каменск-Уральский) для усреднения гранулометрического состава измельчали в шаровой мельнице в течение 1 часа. Красный шлам высушивался в печи при температуре 105°C в течение 12 часов, чтобы быть готовым к процессу восстановления.

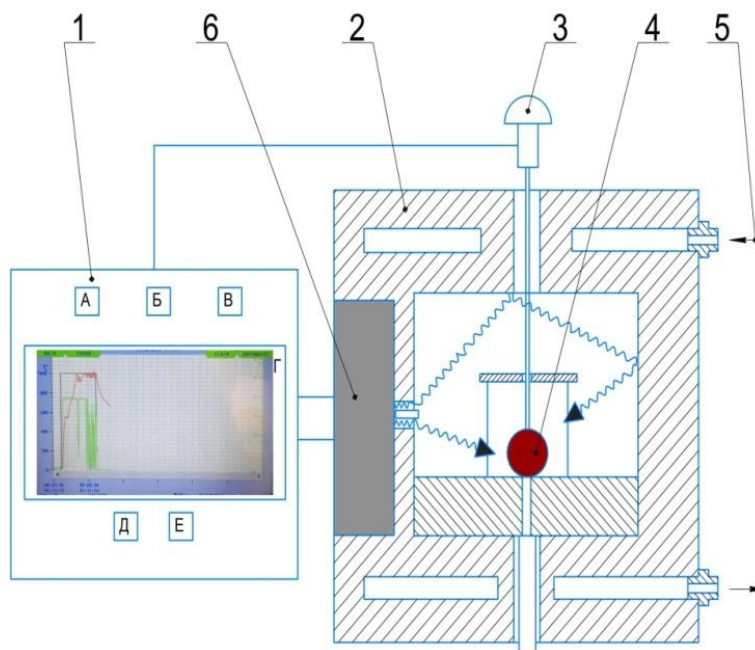


Рисунок 4.18 – Микроволновой печи: 1. Панель управления: А – Микроволновый регенератор; Б – Температура; В - Время; Г - Дисплей; Д – Включатель; Е – Выключатель; 2. Микроволновая печь; 3. Термопара; 4. Окатыш; 5. Охлаждение; 6. магнетрон

Смесь загрузили в алундовый тигель, который покрывали песком, а затем помещали в электрическую муфельную печь, и обжигали до температуры 1200°C в течение 2 часов со скоростью $5-6^{\circ}\text{C}$ в минуту. После восстановления тигли выдерживали в печи для охлаждения и предотвращения повторного окисления восстановленных окатышей.

Красный шлам высушивался в печи при температуре 105°C в течение 12 часов, чтобы быть готовым к процессу восстановления. После полного удаления влаги из образца внутри тигля, изготовленного из чистого глинозема, помещался один КШ в место, ранее определенное как лучшее.

Заданное количество углерода в смеси имеет двойное функциональное значение. С одной стороны это активный восстановитель с хорошей адгезией, с другой стороны углерод является очень хорошим рецептором микроволновой энергии. При отсутствии избытка углерода от стехиометрических значений для поддержания заданной температуры, для эффективности процесса и испытаний требуется более высокая выходная мощность СВЧ-излучения.

На данном этапе изучался процесс подготовки смесей красного шлама с различным соотношением древесного угля проводили в лабораторном блендере, исходя из данных приведенных в таблице 4.4. Для изучения всех стадий процесса восстановления смесей красного шлама их нагревали и выдерживали в интервале температур 850°C и 1000°C и далее охлаждали в печи.

Известные термодинамические данные и исследования [154], послужили основой для объяснения процессов восстановления. Восстановление оксидов железа в красном шламе углеродом происходит путем прямых и косвенных реакций следующим образом:

- Прямое восстановление включает реакции оксидов железа и углеродом (реакции (4.24) - (4.27))

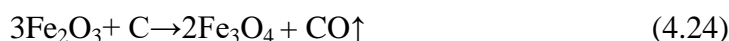


Таблица 4.4 – Данные составов смесей и факторы эксперимента

Образцы	Красный шлам	Древесного угля	температура, °C	Время нагрева/ мин
Микроволновый нагрев				
C1	88	12	850	10
C2	80	20	850	10
C3	71	29	850	10
C4	88	12	1000	10
C5	80	20	1000	10
C6	71	29	1000	10
Стандартный нагрев (муфельная печь)				
C7	88	12	1200	60
C8	80	20	1200	60
C9	71	29	1200	60

- Реакция Будуара: CO_2 приводит к реакции с углеродом для генерации CO (4.28):

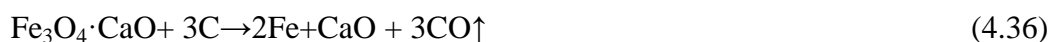


- Прямое восстановление включает в себя удаление кислорода из оксидов железа CO (реакции (4.29) - (4.31))





• Возможные химические реакции, возникающие в смесях красного шлама могут быть представлены следующим уравнением: (4.32) - (4.36))



Из уравнений (4.25) - (4.27) видно, что оксиды железа могут переходить в металлическое железо соследующей последовательностью $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$.

При повышении температуры, металлическое железо может перейти в карбид в Fe_3C через дальнейшую реакцию карбонизации. Косвенное снижение состава гематита при взаимодействии с монооксидом углерода осуществляется при относительно более низкой температуре по сравнению с твердым углеродом. Изменение свободной энергии для реакции Будуара показано в формуле (4.29), что указывает на возможную спонтанность реакции и увеличение частичного давления оксида углерода при температуре 700°C . Следовательно, эксперименты по снижению проводились при температуре выше 700°C , поскольку газообразные продукты восстановления в основном включает в себя оксид углерода.

Для сравнения, в начале, проводили нагрев образцов по стандартной методике в муфельной печи.

Проведенный XRD-анализ восстановления оксида железа из красного шлама с помощью муфельной печи при 1200°C показан на рисунке 4.19. Присутствие гематической фазы указывает на то, что условия восстановления недостаточны, поскольку каждое изменение фазового состава продукта различной дозировки углерода предполагает последовательный переход гематита на магнетит, вюстит и ферритовый. Вюстит (FeO), являющиеся высокоактивными продуктом вместе с алюминиевыми примесями для формирования устойчивой фазы герцинита (hercynite).

На рисунке 4.20 и рисунке 4.21 показаны результаты электронной микроскопии и элементное картирование восстановленного красного шлама (С8) в муфельной печи. Основываясь на результатах элементного картирования, можно сделать вывод, что все элементы имеют дисперсную и сложную ассоциацию в шламовой матрице. Как видно, элементы рассеяны по всему периметру, что затрудняет извлечение специфического металла, такого как Fe, Ti или Al.

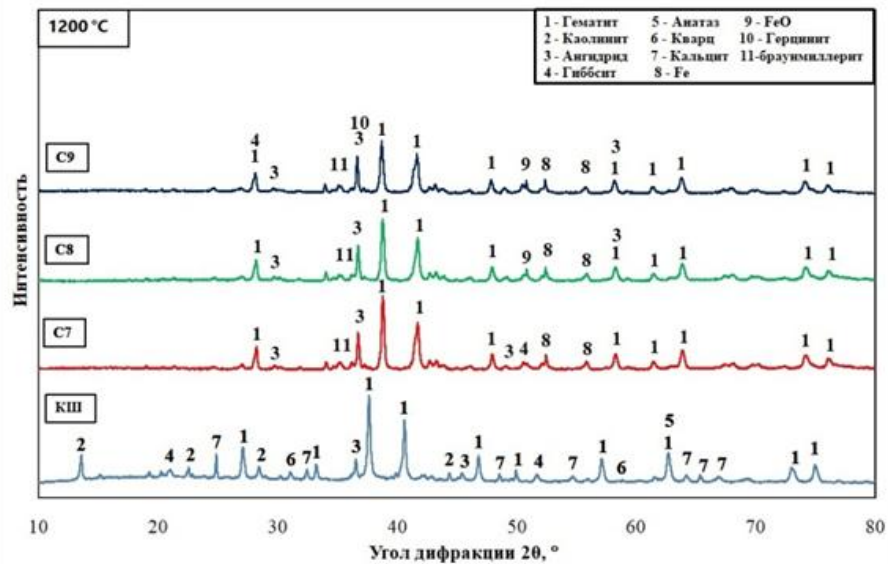


Рисунок 4.19 – Дифракция рентгеновских лучей восстановленного красного шлама / древесного угля при 1200°C.

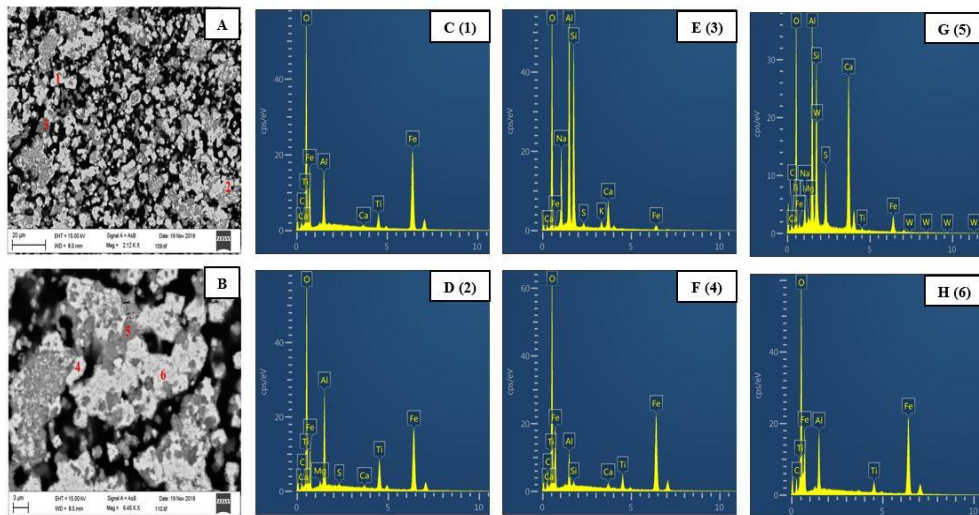


Рисунок 4.20 – (А) СЭМ-изображение после восстановления традиционным нагревом С8 при 1200°C (А) и (В). (С) EDX анализ точки 1 в А (С1); EDX анализ точки 2 в А (D2); EDX анализ точки 3 в (Е3); EDX анализ точки 4 в (F4); EDX анализ точки 5 в (G5); EDX анализ точки 6 в (H6).

Гематит встречается в основном в мелкозернистом виде, как показано на рисунке 4.20А,В и С1&F4, что не может обеспечить прочность агломерата. Невосстановленный гематит взаимодействует с алюминием, образуя герцинит, который также в этом случае, разупрочняет агломерат и разрывает связи (на рисунке 4.20А, В и D2&H6).

Восстановленный красный шлам образуется из смеси оксидов железа, кальция, кремния и алюминия с небольшим количеством S, Na, Ti, P, Mg, Cl и k. Так как реакция

происходит в присутствии избыточного углерода, углерод также присутствует (на рисунке 4.21).

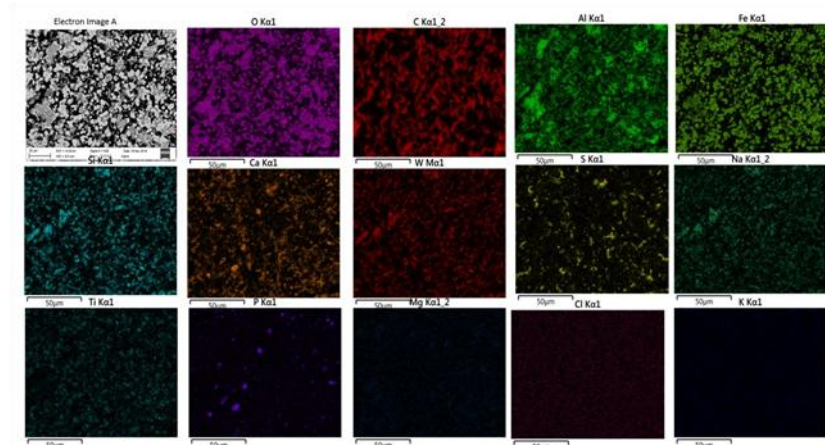


Рисунок 4.21 – Карты элементов для составного С8

Основные опыты проводили в микроволновой печи. Микроволновая энергия имеет высокий уровень диссипации и быстро рассеивается по всему объему материала, нагревая его (в отличие от прямого нагрева излучением). В результате обработки образцов в микроволновой печи обнаружена неравномерность структуры полученного агломерата, поскольку способность поглощения микроволн различных минеральных фаз в КШ различна, а при микроволновом излучении разница температур при взаимодействии между различными фазами быстро увеличивается. В результате нагрева образец агломерировался, как показано на рисунке 4.22.

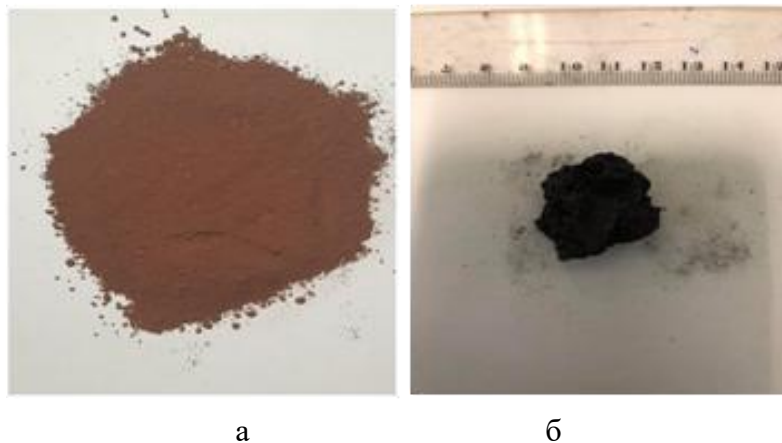


Рисунок 4.22 – Агломерация красного шлама при нагреве с древесным углем: а – исходный образец красного шлама; б – после 10 мин микроволнового нагрева

Можно предположить, что энергия фазовых переходов оксидов железа КШ действует как тепловой ресурс микроволнового нагрева. Мелкодисперсный образец КШ показал очень хорошую чувствительность к микроволновому нагреву, потому что он содержит основные оксиды минералов, которые подвергаются микроволновому воздействию. Причина может заключаться в том, что режим микроволнового нагрева

обеспечивает равномерный нагрев всей массы образца. Это означает, что полярные частицы в образце КШ, подвергнутом микроволновой обработке, нагреваются внутри и снаружи материала одновременно.

На рисунке 4.23 показан профиль нагрева образца КШ массой 30, полученного при микроволновой мощности 4 кВт и при продолжительности воздействия 10 мин [25].

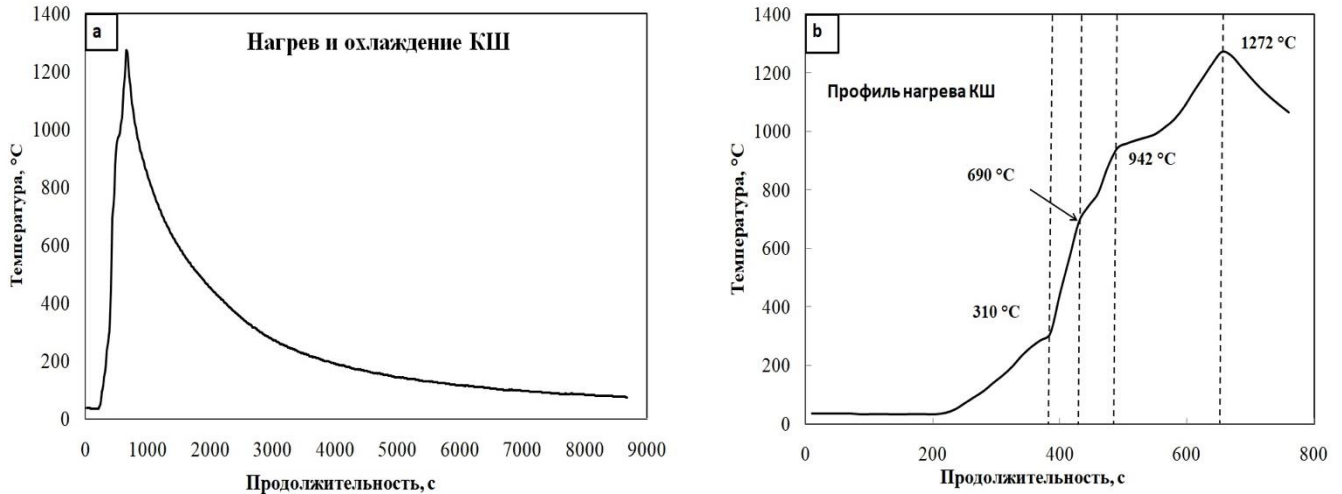


Рисунок 4.23 – Профиль микроволнового нагрева образца красного шлама: а – нагрев и охлаждение; б – профиль нагрева

Установлено, что на скорость нагрева образца КШ влияет множество факторов, в том числе и его исходный химический состав, поскольку различные минеральные формы влияют на диэлектрические свойства красного шлама.

Процесс агломерации в объеме образца проходит неравномерно, поскольку КШ содержит в своем составе активные материалы для микроволнового нагрева – Fe_2O_3 , TiO_2 . Также в КШ имеются и некоторые тугоплавкие оксиды, которые обладают плохой чувствительностью к микроволновому воздействию (Al_2O_3 , MgO , SiO_2 и CaO). На первых этапах нагрева до 1000°C уже через частички красного шлама начинают спекаться из-за фазового перехода гематита [86].

Можно наблюдать несколько этапов изменения профиля кривой микроволнового нагрева образца КШ. Когда температура исследуемого образца достигла 310°C за 310 с, то начинается интенсивное испарение внешней влаги, поскольку даже адсорбированная на поверхности частиц КШ вода в результате разложения гиббсита удаляется при этой же температуре. Далее наблюдается резкий скачок температуры, который возникает под воздействием микроволнового излучения (достижение температуры 690°C за 430 с), что говорит о том, что на этой стадии происходит термическое разложение каолинита. В интервале температур от 690°C до

942°C процессы связаны в основном с разложением карбоната кальция (кальцита). Необходимо отметить, поскольку CaCO_3 имеет низкую чувствительность к микроволновому излучению, то при дальнейшем повышении температуры в образце он практически не разлагается. Также обнаружено, что когда температура достигла максимального значения 1272°C на 655-й секунде, происходит образование диоксида $\text{MgCaSi}_2\text{O}_6$. Таким образом, в результате всех процессов после 10 мин микроволнового нагрева образуется спеченный КШ в виде агломерата. На рисунке 4.24 приведены результаты рентгенофазового анализа исходного образца КШ и после микроволнового нагрева в течение 10 мин. Как видно из Рисунка 4.24, некоторые соединения термически разлагаются, например, каолинит, анатаз и гиббсит.

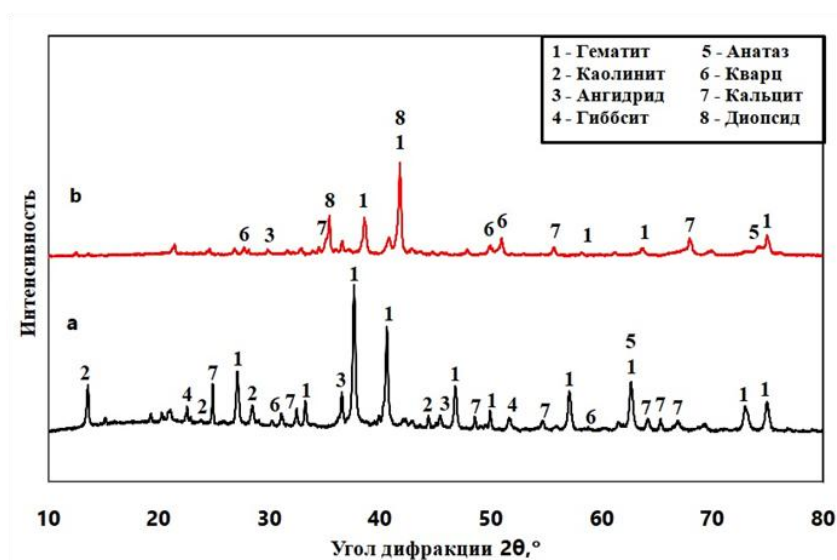


Рисунок 4.24 – Рентгенограммы образцов красного шлама: а – исходного; б–после 10 мин микроволнового нагрева

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. Так, уже при температуре восстановления 850°C гематит сразу превращается в магнетит. Восстановленные фазы исследуемых образцов КШ при температуре 1000°C после 10-минутного воздействия микроволн представлены в основном металлической фазой железа и некоторым количеством вюстита, ангидрита (CaSO_4), каолинита, синего браунмиллерита ($\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_2\text{O}_5$), кальцита и кварца (Рисунок 4.25).

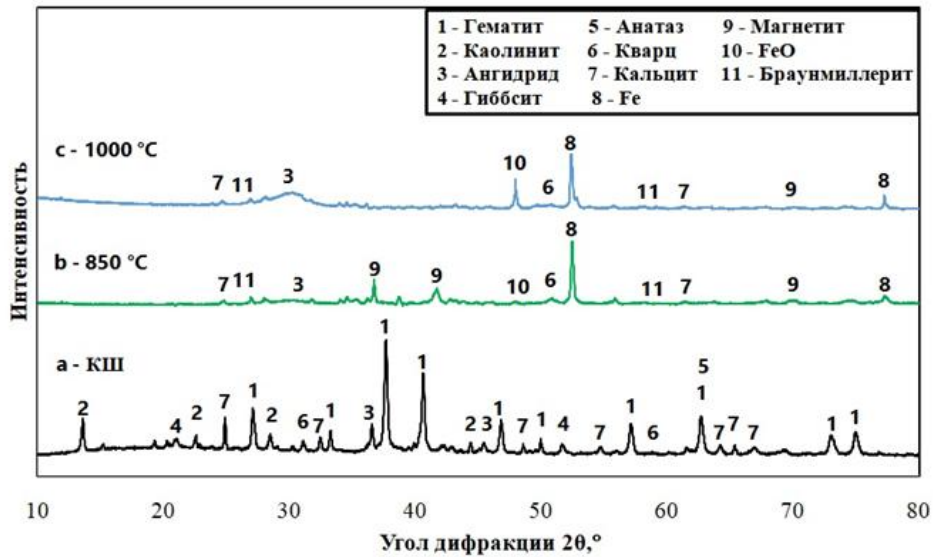


Рисунок 4.25 – Рентгенограммы образцов восстановленного древесным углем красного шлама с использованием микроволнового нагрева: а – без обработки ;b–при 850°С ;с – при 1000°С

Проведенный рентгеноструктурный анализ образцов после микроволнового нагрева указывает на то, что после 10 мин процесса степень восстановления частиц железа повышается (Рисунок 4.25). При этом, размер некоторых зерен железа в частицах более значителен, что, по всей видимости, связано с процессом полного восстановления железа и срастанием частиц, которые создают устойчивый прочный каркас образца с включениями стекловидных фаз в порах. Морфология пористой структуры указывает на диффузионный массоперенос кислорода за счет взаимодействия с древесным углем с образованием оксида углерода. Разный контраст изображения предполагает наличие дисперсной и взаимосвязанной структуры восстановленных фаз. Элементы Si, Ca, Ti и Al связаны с вновь образованной фазой металлического железа на основе твердофазной реакции при обычных условиях, как показано в спектре А (Рисунок 4.26).

SEM-EDS (Энерго-дисперсионная рентгеновская спектроскопия) анализ восстановленного образца КШ с использованием микроволнового нагрева показан на рисунке 4.26, где образуется металлическое железо и фиксируется как совокупность частиц неправильной формы, беспорядочно связанных друг с другом в виде небольших агломератов. На рисунке 4.27 представлены микроструктуры некоторых элементов, после восстановления оксидов в условиях микроволнового нагрева, находящихся в красном шламе в смеси с древесным углем.

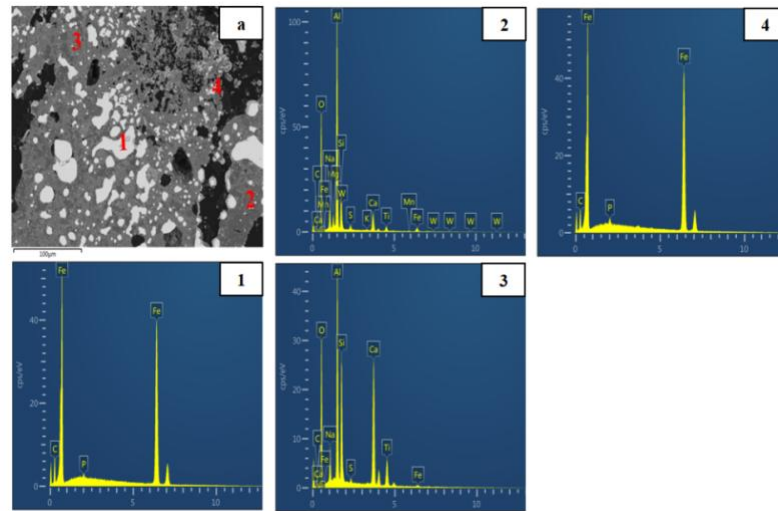


Рисунок 4.26 – Сканирующая электронная микроскопия изображения восстановленных оксидов железа в красном шламе, путем микроволнового нагрева; В (1) –энерго дисперсионный рентгеноспектроскопийный анализ точки 1 в А; С (2) – энерго дисперсионный рентгено спектроскопийный анализ точки 2 в А; D (3) –энерго дисперсионный рентгено спектроскопийный анализ точки 3 в А; Е (4) – энерго дисперсионный рентгено спектроскопийный анализ точки 4 в А

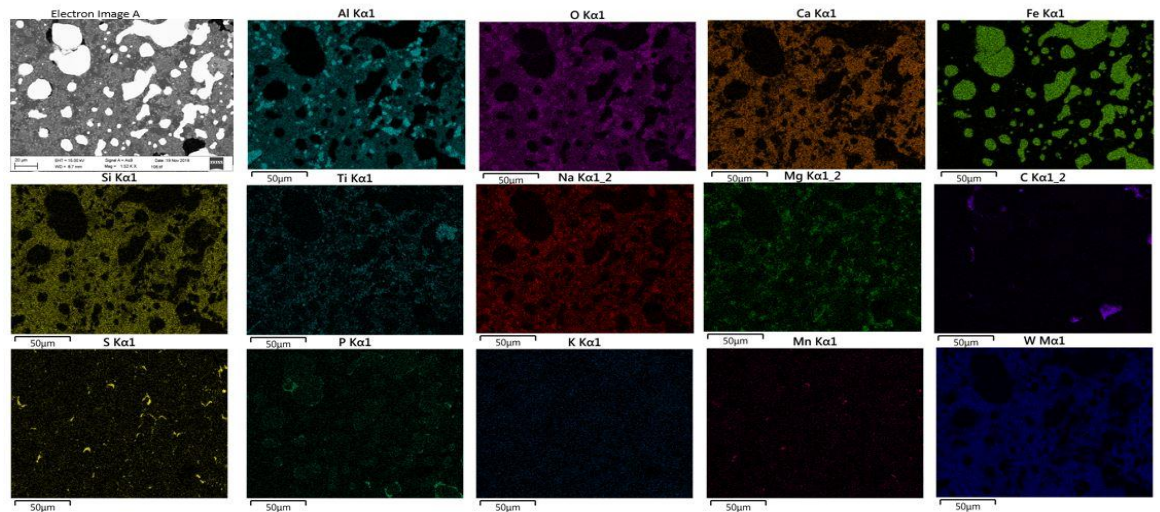


Рисунок 4.27 – Схема распределения элементов красного шлама С5 древесным углем с использование микроволнового нагрева.

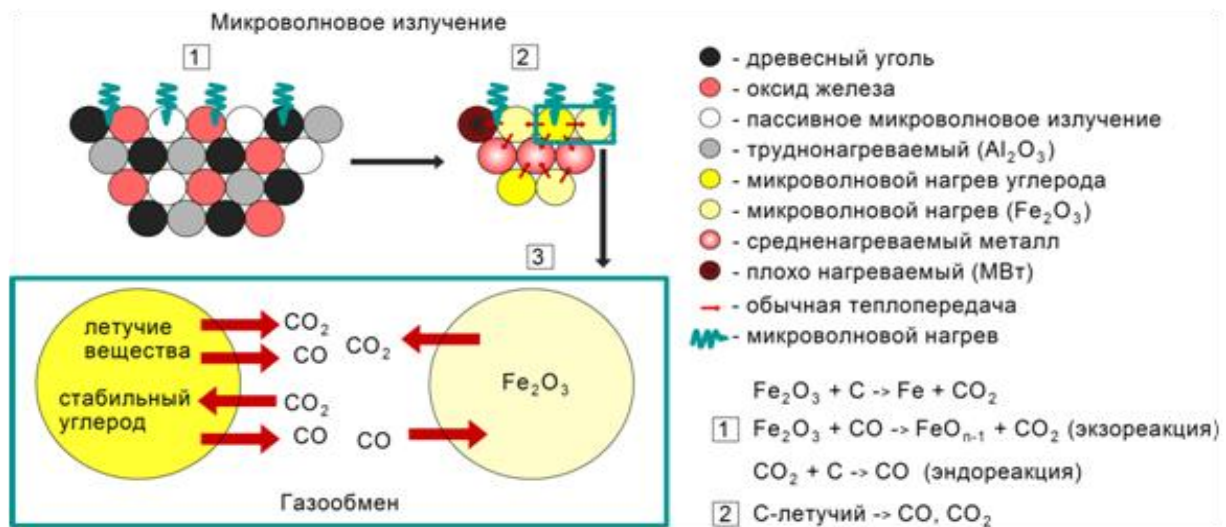
Анализ карт элементов указывает на то, что силикат натрия, карбонат алюминия и каолиновая фаза содержат множество и других элементов (Na, Ca и Ti, K, Mn и Fe среди других) в виде мелких рассеянных зерен. Именно они и представляют стекловидную фазу в теле агломерата и тем самым повышают его прочность.

Анализ микроструктуры образцов при микроволновом излучении показал, что частицы металлического железа имеют больший размер, чем те, которые были получены при прямом нагреве в муфельной печи.

Исходя их выше изложенного, можно представить механизм процессов при микроволновом нагреве. Механизм выделения тепловых потоков при восстановлении

смеси КШ с использованием древесного угля при микроволновом нагреве сложен из-за их различной эффективности по поглощению микроволновой энергии, и какая реакция протекает в образце. Компоненты электрического и магнитного полей микроволновой печи изменяют ориентацию, положение и движение диполей, свободных электронов, стенок домена и активируют вращение электронов во время обработки материала. Одно из этих явлений или их сочетание происходит во время восстановления оксидов железа, и может происходить одновременно, в рабочем объеме микроволновой печи.

Механизм нагрева и восстановления красного шлама с использованием древесного угля показан на рисунке 4.28.



На границе раздела древесного угля и гематита

Рисунок 4.28 – Механизм восстановления красного шлама древесным углем с использованием микроволнового излучения

Древесный уголь из-за высокого диэлектрического коэффициента проявляет себя как локализованный акцептор, потому что древесный уголь имел более высокую микроволновую поглощающую способность чем оксиды железа красного шлама, и поэтому он работает как источник высокой энергии для того чтобы нагреть к окружающим оксидам обычными режимами нагревания, и также вырабатывает восстановленный газ, который приводит к нагреву некоторых оксидов которые имеют плохую восприимчивость от микроволнового излучения. Продукты восстановленных оксидов активируют эффективное связывание частиц, благодаря повышенной скорости диффузии и быстрому переходу в металлизированную фазу железа.

Как видно из рисунке 4.28, механизм восстановления красного шлама с древесным углем при микроволновом нагреве состоит из четырех этапов, во-первых, микроволновое излучение активирует воздействие с компонентами смеси красного

шлама, такими как Fe_2O_3 , TiO_2 , а древесный уголь, после чего происходит теплообмен с материалом до границы, пока вся температура окатышей не повысится. во-вторых, температура быстро повышается при скорости более 200°C /мин, и на этой стадии происходит прямая реакция восстановления между Fe_2O_3 и углеродом. На третьей (d), повышение температуры замедляется, демонстрируя тем самым газификацию углерода и косвенное уменьшение реакции Fe_2O_3 . Таким образом, это означает, что обжиг с микроволновым восстановлением Fe_2O_3 контролируется реакцией внутренней диффузии газа. Углерод поддерживает восстановительную атмосферу и способствует образованию FeO . По сравнению с другими составами в отложениях больше CaO и SiO_2 , Al_2O_3 , MgO . Эти составы являются основными факторами, влияющими на формирование эвтектической жидкой фазы железа, так как они могут значительно снизить солидуса.

Важно также отметить, что при микроволновом восстановлении наблюдается образование округлых ферритовых шариков, которые создают жесткий металлический каркас, определяющий лучшее качество и прочность агломератов.

4.4 Экономическое обоснование между тремя способами восстановления красного шлама до извлечения железа

В течение 4000 лет, начиная с раннего железного века, человек производил железо путем восстановления железной руды с помощью высокотемпературного газа, образующегося при сжигании древесного угля и кокса. Для этого требуется твердая кусковая железная руда и кокс. Весь процесс от поступления сырья до разлива чугуна занимает от 6 до 8 часов. Для массового производства чугуна мощность доменной печи была увеличена, и производительность в день составляет недавно 10 000 тонн чугуна при использовании доменной печи объемом более 5 000 м³. Однако соотношение производства чугуна к объему производства составляет всего 2 тонны. Это соотношение было улучшено только дважды за 300 лет [87].

Поскольку теоретическое потребление углерода составляет 380 кг на 1 тонну производства чугуна, потери энергии доменной печи оцениваются примерно в 150 кг углерода. 230 кг из 380 кг необходимо для восстановления железной руды и получения чугуна в массовом балансе, а 150 кг используется в качестве энергии нагрева и реакции. Таким образом, эффективность энергопотребления доменной печи составляет около 50%.

Сложная структура, мелкий размер частиц и едкий характер ($\text{pH} \geq 12$) не позволяют использовать красный шлам в массовом масштабе. Благодаря высокому

содержанию оксида железа (30-60% масс.) красный шлам является потенциальным сырьем для производства железа прямым способом [140].

Микроволновая металлургия - это новая технология металлургии, которая была разработана недавно и в настоящее время является привлекательной передовой междисциплинарной областью. Используя преимущества микроволнового нагрева, можно разработать новую металлургическую технику и процесс, которые не могут быть реализованы при обычном методе нагрева. Благодаря большей длине волны на 105, чем у лучистого тепла, микроволны могут объемно проникать в порошкообразные ресурсы [88, 202].

Исследование утилизации оксидов железа из красных шламов было изучено широко в связи с высоким содержанием оксида железа (30-60% масс.). Большинство публикаций на эту тему посвящено оценке восстановления различных руд различными восстановителями в твердой или газообразной форме [140].

Краткая цель данного материала - оценить целесообразность использования микроволновой энергии в процессах переработки металлургических отходов с учетом возможности повторного использования, стоимости переработки минералов, эффективности извлечения минералов с целью оптимизации всего процесса. Экономическая оценка маршрута микроволновой переработки необходима для масштабирования процесса и пилотного исследования, и является будущей сферой деятельности

Карботермическое восстановление мелких фракций красного шлама исследовано с использованием обычной муфельной печи и микроволновой печи. Принципиальная особенность метода микроволнового нагрева, как было отмечено в вышеуказанных экспериментах, заключается в том, что микроволновое восстановление значительно сокращает время обработки, и сопоставимые свойства концентрата достигаются при микроволновом способе обработки всего за 25% времени, требуемого при использовании муфельной печи [33]. Очень важно, что выработка тепла на месте железосодержащими фазами в образце руды снижает потребление ископаемого топлива за счет предотвращения сжигания топлива для выработки тепла и, таким образом, уменьшает выбросы парниковых газов.

Для сравнения брикеты аналогичного состава термообработывались в муфельной печи при тех же условиях. Установлено, что при микроволновом нагреве до 1000°C в течение 10 мин гематит полностью восстанавливается до металлического железа при добавлении вюстита. Анализ микроструктуры образцов после микроволновой обработки показал, что частицы металлического железа в

образующихся окатышах-агломератах имеют больший размер, чем в образцах после традиционного термонагрева в муфельной печи. Металлизированные фазы восстановленного железа в конце термообработки в микроволновой печи создают устойчивый прочный каркас агломератов. Научно обоснованные параметры процесса могут стать основой создания технологии переработки красного шлама, являющегося техногенным сырьем. Полученные высокопрочные окатыши из красного шлама с содержанием восстановленного железа (до 85%) могут стать альтернативным шихтовым материалом для черной металлургии. Внедрение предлагаемой технологии переработки красного шлама в окатыши-агломераты, востребованной в различных отраслях промышленности, позволит снизить экологическую нагрузку на производственные территории глиноземного производства [22].

Потребление электроэнергии при микроволновой обработке при мощности 800 Вт в течение 15 мин для максимально допустимого размера партии составляет 5,89 кВт·ч на тонну материала с нагрузкой. Для сопоставления, потребление энергии в муфельной печи при оптимальных условиях 900°C в течение 1 ч при объеме камеры 5 л и максимальной рабочей мощности 2,4 кВт и мощности удержания 0,85 кВт при максимальной скорости нагрева 20°/мин составляет 116 кВт·ч/тонна [33].

Микроволновый способ обработки экономичен с точки зрения энергопотребления, потребления парниковых газов и скорости производства. Время обработки сокращается на 25%, а потребление углерода - на 35,5%. Кроме того, можно полностью избежать расхода топлива на нагрев, увеличить производительность в пять раз, и, что особенно важно, снизить потребление энергии примерно на 94%, что делает микроволновый способ переработки устойчивым. Очевидно, что микроволновый нагрев железорудной мелочи обеспечивает общую экономическую целесообразность, и он значительно дешевле, чем традиционный метод восстановления [93].

Это означает, что можно производить чугуны из железной руды в течение 30 мин, используя микроволновую печь мощностью 60 кВт для производства 1 тонны чугуна в день. Поскольку теоретическая энергия нагрева и реакции ресурсов составляет 48 кВт, потери энергии составляют 12 кВт. Энергоэффективность составляет 80% и выше, чем у существующих доменных печей. Быстрая реакция может сделать размер печи и площадь поверхности небольшими, чтобы уменьшить потери энергии на выбросы, а также уменьшить стоимость строительства.

4.5 Выводы по 4 главе

В ходе исследования были изучены параметры прямого восстановления

комбинированных окатышей красного шлама с коксовой мелочью при различных температурах, размерах частиц, диаметрах окатышей. Проведенный комплекс исследований по переработке красного шлама уральского алюминиевого завода, показали возможность получения высокопрочных агломератов с элементами восстановленного железа до 90%, при создании технологических условий нагрева окатышей в восстановительной среде технического водорода. Научно обоснован новый подход для переработки красного шлама с получением прочных агломератов под воздействием микроволнового нагрева. Применение микроволн и равномерный прогрев по всему объему образцов указывают на протекание диффузионных процессов, которые интенсифицируют фазовые переходы от гематита до частиц восстановленного железа. Экспериментальные результаты исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. По результатам исследования установлено, что повышение температуры до 1100°C со скоростью 20 град/сек при уменьшении размера частиц до 45-38 мкм приводит к повышению скорости восстановления.

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

3. Определено, что реакция восстановления из Fe_2O_3 в Fe_3O_4 проходит при 650-700°C, а восстановление Fe_3O_4 в FeO начинается при 900 °C. При 1100 °C содержание металлического железа в образце достигает 73,42%, что обеспечивает устойчивую прочность окатышей.

4. При заданной скорости водородного потока в объеме печи обеспечивается восстановление оксидов железа более 95%, последовательном увеличении температуры со скоростью 20°C/мин в интервале 800-1000°C. Значение энергии активации при 800-1000 °C составляет 35 кДж/моль.

5. 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 (более 90%) при сокращении времени выдержки и снижении температуры процесса.

6. Анализ микроструктуры и морфологии частиц указывает на то, что зерна железа в результате микроволнового нагрева при 1000°C (с частотой 2,45 ГГц и

мощностью 900 Вт) распространяются и их размер значительно больше, чем у агломератов, полученных при традиционной технологии восстановления.

7. Микроволновая обработка дает преимущество перед традиционной восстановительной технологии, обеспечивая значительное повышение содержания железа и степень восстановления железа при меньших затратах энергии зачет времени обработки уменьшения температуры обжига.

Научное положение 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%.

ГЛАВА 5 ВЛИЯНИЕ КРАСНОГО ШЛАМА В КАЧЕСТВЕ ДОБАВКИ НА БЕТА-ДВУХКАЛЬЦИЕВЫЙ СИЛИКАТ

Существующая тенденция вовлечения в производство отходов металлургических производств мотивирует продуцентов искать новые подходы и технические решения для получения новых материалов и продуктов с уникальными свойствами, в частности для использования в огнеупорной промышленности. Использование красных шламов в качестве модификаторов для цементных и огнеупорных смесей является наряду с решением экологических проблем, одной из расходных статей металлургического баланса глиноземного производства.

Во многих отраслях промышленности, таких как производство цемента, бетонных материалов, металлургических шлаков и т.д. значительно возрастает интерес к фазе β -двухкальциевого силиката ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, (C_2S) + примеси). Например, в цементной промышленности стабилизация β -полиморфа имеет важное значение, так как γ -полиморф не обладает гидравлической активностью [196].

Известно силикатное соединение в виде двухкальциевого силиката ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ - C_2S), которое выступает в качестве одного из основных составляющих в цементах, шламовой, бетонах, агломератов и огнеупорах [196]. Как правило C_2S - это стабильная фаза, присутствует в смесях от комнатной температуры до температуры плавления 2130°C . Однако, при тепловом и химическом воздействии она претерпевает несколько полиморфных фаз: гексагональные (α -), ортомбические (α' H-, α' L-, γ -) и моноклинические (β -) переходы фаз в определенном интервале температур [150, 196]. Именно при термической обработки возможны фазовые переходы в различные состояния двухкальциевого силиката [84, 211].

Матричная фаза β -двухкальциевого силиката с моноклинной кристаллической решеткой соответствует ортосиликату с массивом тетраэдров кремния соединенных с кислородом. Элементарная ячейка (Рисунок 5.1) содержит 28 атомов: 4 атома Ca (1) (координационное число 7), 4 атома Ca (2) (координационное число 8), 4 атома Si (координационное число 4) и 16 атомов кислорода [99].

Для понимания механизма стабилизации β -полиморфа в данной главе рассматривается добавление две оксидов, а именно Fe_2O_3 и Al_2O_3 . Оказывается, что эти примеси могут изменять параметры решетки Ca_2SiO_4 и вызывать специфические морфологии близнецов и рельеф поверхности, а также деформации границ зерен.

Установлена связь между добавлением примеси, приводящим к значительным микроструктурным изменениям, и стабилизацией β -полиморфа [48, 61, 108, 109].

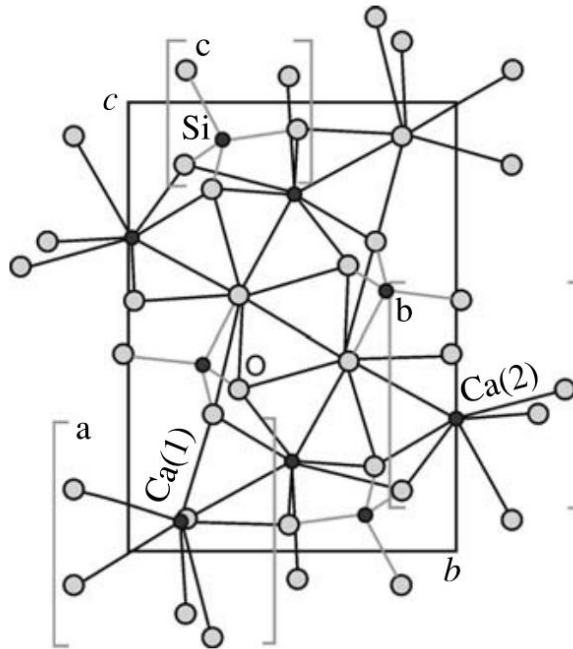


Рисунок 5.1 – Структура β - Ca_2SiO_4 : проекция на плоскость bc , где атомы показаны в масштабе 1:6,5. [99].

5.1 Влияние Fe_2O_3 и Al_2O_3 на стабилизацию β - C_2S

Необходимо установить связи между добавками и основной смеси при, приводящим к значительным микроструктурным изменениям, связанных стабилизацией β -полиморфа. Образец, подготовленный химическим способом, дает возможность получить β - Ca_2SiO_4 , но при этом, образец C_2S , подготовленный методом твердотельного синтеза без примесей, представляет собой полиморф γ - Ca_2SiO_4 .

Для получения C_2S с повышенным содержанием железа и алюминия подготавливали стехиометрические смеси. После обработки при температуре 1500°C переход ионов (Fe^{+2} и Al^{+3}) приводит к стабилизации β - полиморфа (соответственно $0,03\text{Fe}^{+2}$ и $0,03\text{Al}^{+3}$). Установлено, что содержание β -полиморфа очень высокое при малых пиках интенсивности, связанных с γ -полиморфом. На рисунках рентгенограмм (Рисунок 5.2 и Рисунок 5.3) 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+} . Этот факт подтверждает частичное замещение кремния алюминием, и предполагает изменение параметров решетки, которое может быть связано с замещением ионов в структуре. В образцах ($0,06\text{Fe}^{+2}$ и $0,06\text{Al}^{+3}$) 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 заключить, что полиморф β - C_2S стабилизируется на уровне 2,74 мас.% Fe_2O_3 , при не более 3,50 мас.% Al_2O_3

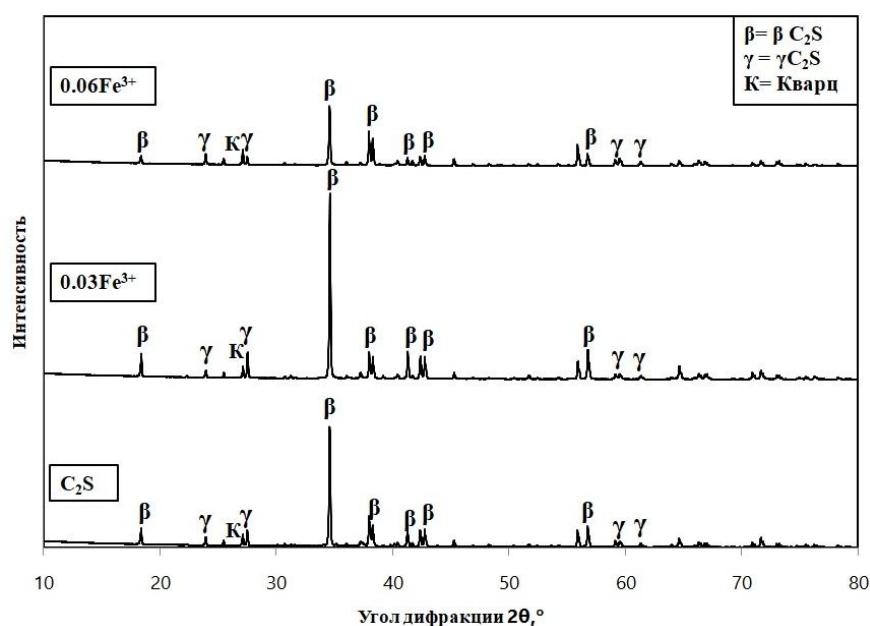


Рисунок 5.2 – Влияние добавления Fe_2O_3 на β -двухкальциевый силикат

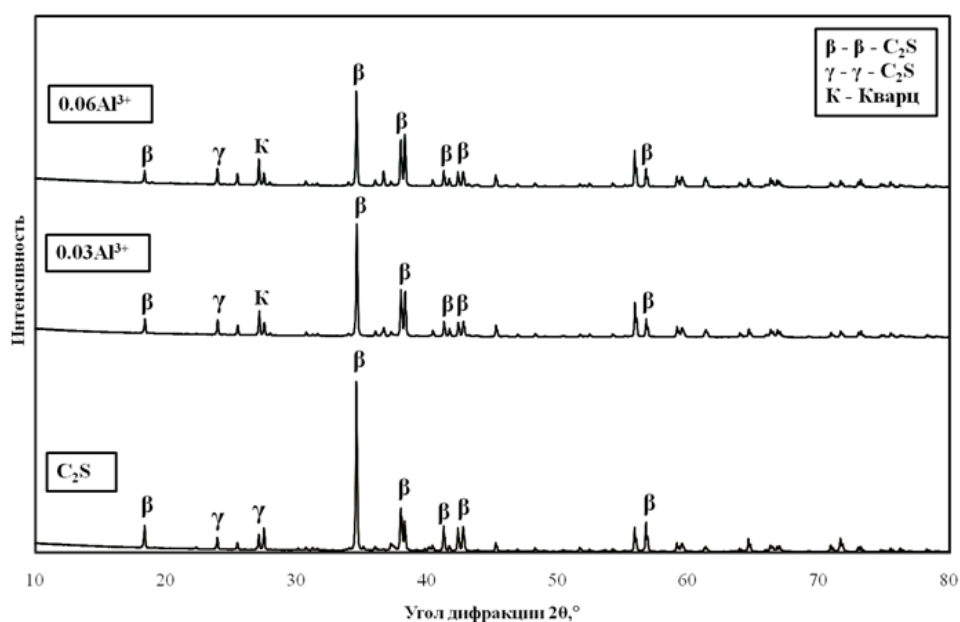


Рисунок 5.3 – Влияние добавления Al_2O_3 на β -двухкальциевый силикат

5.2 Влияние красного шлама в качестве добавки на β - C_2S (1200°C)

При выполнении экспериментальных исследований использовали красный шлам глинозёмного производства, представляющий собой твердый остаток с крупностью частиц менее 0,063 мм, после выщелачивания боксита с извлечением основного количества оксида алюминия в щелочной алюминатный раствор. Из процесса он

выводится в виде пульпы с отношением жидкого к твердому (Ж:Т) преимущественно от 3 до 5. Экспериментальное моделирование процесса агломерации выполнялось путём спекания брикетированной шихты заданного состава в муфельной лабораторной печи Nabertherm (Германия) при температуре 1200–1250°C, соответствующей получению офлюсованных железорудных агломератов в промышленных условиях. Исходными материалами служили химически чистые реагенты и реактивы за исключением проб красного шлама. Для ускорения и снижения температуры процесса синтеза контрольного образца C_2S в состав шихты вводили оксид железа, естественно присутствующий при спекании железорудных агломератов в качестве одного из основных компонентов. Состав брикетов с добавлением КШ приведен в таблице 5.1. Их получали после увлажнения шихты до 5–8% и её продолжительного перемешивания в барабанном смесителе. Прессование шихты выполнялись под давлением 20 МПа с получением брикетов диаметром и высотой 10 мм.

В таблице 5.1 приведены усреднённые данные о химическом составе полученных брикетированных шихт.

Таблица 5.1 – Химический состав брикетов с различным количеством красного

№ пробы	Содержание в брикете, % масс.		
	CaCO ₃	SiO ₂	КШ
1	76,90	23,10	0
2	76,13	22,87	1,0
3	75,31	22,69	2,0
4	74,65	22,35	3,0
5	73,85	22,15	4,0
6	73,10	21,90	5,0

Результаты эксперимента приведены на рисунке 5.4 и рисунке 5.5. При добавлении красного шлама в шихту в количестве до 3,0% стабилизация двухкальциевого силиката не наблюдается. Данные рентгенофазового анализа (Рисунок 5.4) свидетельствуют о том, что после охлаждения спека, полученного без добавки красного шлама, его основными кристаллическими фазами являются β C_2S (ларнит) в количестве около 80%, γ C_2S (оливин) с содержанием 14,7% и свободная известь CaO в количестве 0,2%.

Добавление к C_2S красного шлама в количестве 3,0–5,0% (см. Рисунок 5.4d, e, f) позволяет получать преимущественно β - C_2S . Таким образом, предотвращается саморазрушение спека. Количество образовавшейся фракции 0–0,5 мм после охлаждения спека близко к нулю (Рисунок 5.5). Увеличение содержания в красном шламе оксидов алюминия и натрия повышает стабильность спека.

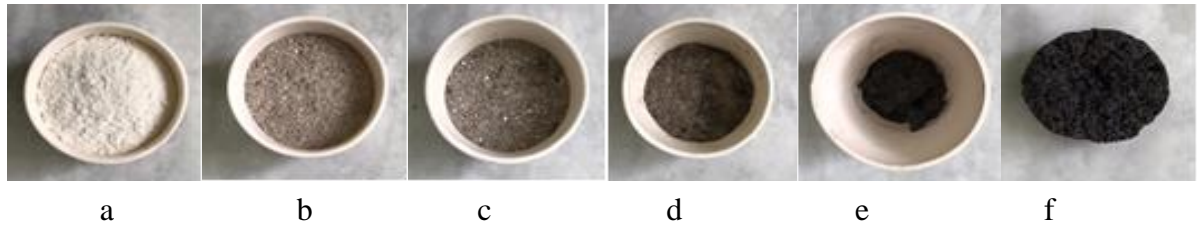


Рисунок 5.4 – Брикеты после выдержки (спекания) при температуре 1250°C с различным содержанием красного шлама в шихте, % масс.: а – без добавки; б – 1; с – 2; d – 3; e – 4; f – 5

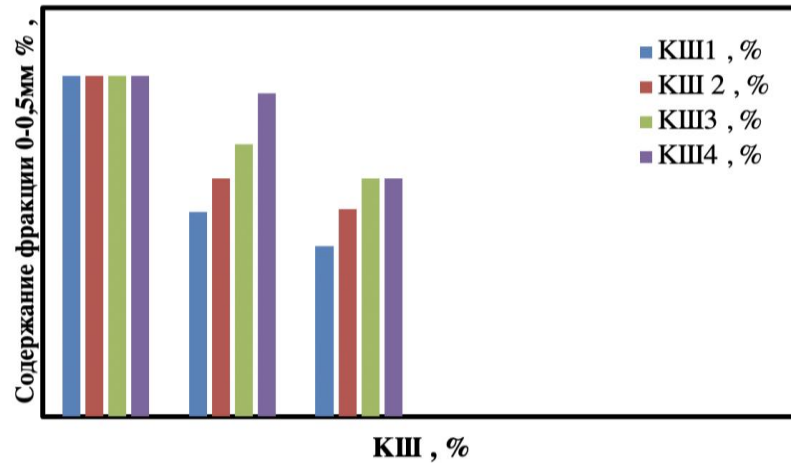


Рисунок 5.5 –Стабильность спека, содержащего красный шлам различного состава (таблица 5.1), по образованию мелкой фракции (0–0,5 мм)

При сравнении данных Рисунок 5.4 и Рисунок 5.6 видно, что введение в шихту красного шлама вызывает сокращение в спеке количества неусвоившейся извести, что положительно влияет на процесс минералообразования агломерата и его стабильность при хранении.

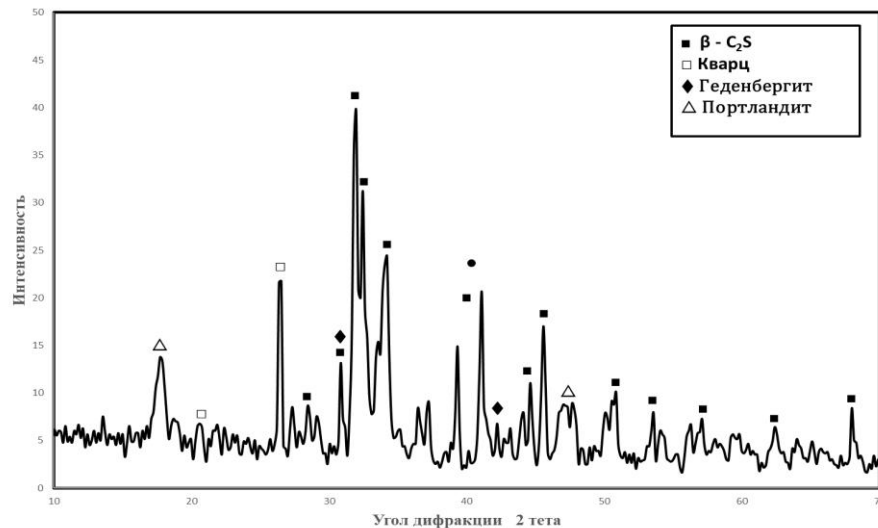


Рисунок 5.6 – Рентгенограмма фазового состава спеченного брикета с 5% содержанием красного шлама в шихте

Кристаллические фазы в чистом образце C_2S как γ -, так и β -фазы сосуществуют во всех образцах с $C/S=2,00$. нынешний медленный процесс охлаждения благоприятен

для образования γ - фазы. Из приведенных выше результатов видно, что β -фаза может быть частично получена даже в чистом C_2S , хотя β -фаза не является стабильной при комнатной температуре.

Дополнительное увеличение объема связано с гидратацией свободной (непрореагировавшей) извести (CaO) при последующем контакте агломерата с влагой, содержащейся в воздухе. Природу первого явления подтверждает экстремальная зависимость прочности агломерата от его основности ($vCaO/vSiO_2$) с минимальным показателем прочности при основности на уровне 1,2–1,35, где стекловидная оливиновая связка по составу приближается к C_2S .

Экспериментально установлено, что введение красного шлама в количестве не менее 3–5% масс. в состав шихты для синтеза двухкальциевого силиката обеспечивает получение неразрушающегося спека (офлюсованного агломерата) за счет стабилизации β -фазы C_2S , образующейся при спекании, и более полного усвоения оксида кальция. На примере образцов красного шлама различного химического состава показана положительная роль содержания в нем оксидов алюминия и натрия (калия), повышающих стабилизирующую способность красного шлама, что может объясняться образованием устойчивых твердых растворов с их участием в системе $CaO-SiO_2$ [26].

5.3 Влияние красного шлама в качестве добавки на β - C_2S (1500°C)

Анализ литературных данных указывает на недостаток информации по модифицированию огнеупорных смесей отходами красного шлама, или литературе указывает на наличие некоторых расхождений между результатами экспериментов, и для объяснения механизма стабилизации β - C_2S , необходимо провести дополнительные эксперименты более детально. Необходимо обратить внимание на фазы белита (Ca_2SiO_4 + допированные компоненты), так как существуют новые типы клинкерных смесей, имеющие в основе именно эту фазу. Для цементной и огнеупорной промышленности стабилизация β -полиморфа имеет важное значение, так как γ -полиморфа не обладает гидратактивностью [183].

При увеличении количества красного шлама в смеси в количестве 5–20% удастся получить материалы преимущественно с β - C_2S . Таким образом, предотвращается саморазрушение брикетов. Результаты эксперимента приведены на рисунке 5.7. При добавлении красного шлама в шихту в количестве до 10 %, наблюдается стабилизация β -двухкальциевого силиката.

Данные рентгенофазового анализа (Рисунок 5.8) показывают, что после охлаждения в брикет, полученном без добавления красного шлама, его 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% позволяет получать преимущественно β - C_2S . Отмечается наличие пиков малой интенсивности, связанных с γ -полиморфом. Для других образцов, также подтверждается, что содержание β -полиморфа очень высокое. Таким образом, предотвращается саморазрушение спека. Увеличение содержания в красном шламе оксидов алюминия, железа и натрия повышает стабильность фазового состава смеси.

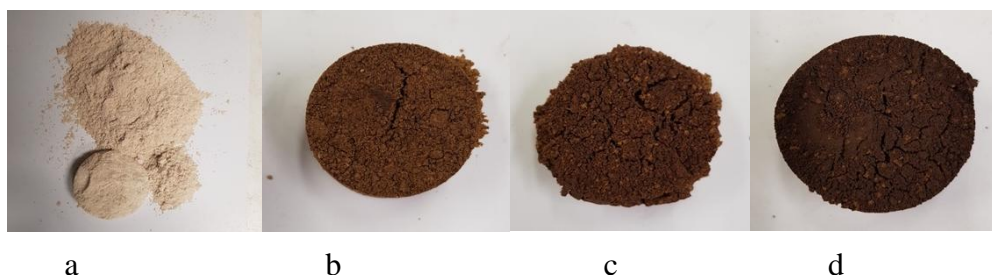


Рисунок 5.7 – Огнеупорные смеси после обработки при температуре 1500°C с различным содержанием красного шлама в шихте, мас. %: а – 5; b – 10; с – 15; d – 20

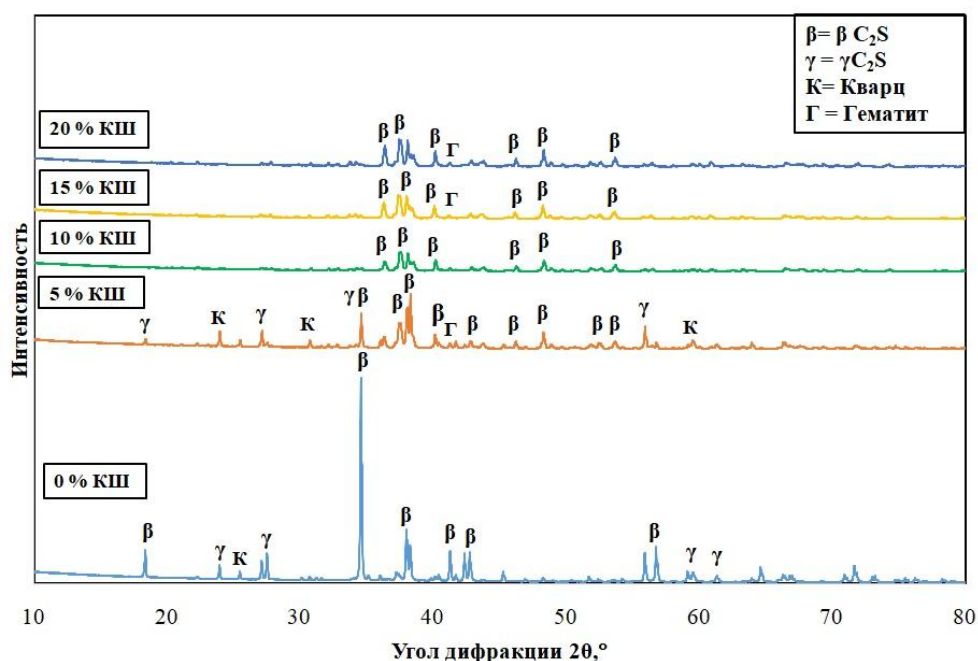


Рисунок 5.8 – Влияние количества красного шлама на β - C_2S (при 1500°C)

Во время охлаждения растворимость избыточных ионов снижается, и могут мигрировать как на поверхности зерен, так и по их границам. Увеличение пиков рентгеновского излучения, наблюдаемое для образцов с модифицирующими добавками красного шлама более чем 5%, по сравнению с образцами чистых смесей, может быть связано деформацией элементарных ячеек, вызванной различными дислокациями.

Оксиды красного шлама могут деформировать решетку Ca_2SiO_4 , с другой стороны, при охлаждении $\alpha \rightarrow \beta$ могут появиться дислокации и дефекты, которые могут способствовать стабилизации β -фазы.

Таким образом, при нагреве смесей 1500°C с содержанием красного шламом около 10% происходит более качественная стабилизация β -полиморфа, что подтверждается тем, что пики обрабатываемых образцов шире, чем пики других образцов.

5.4 Испытание огнеупоров на прочность и сжатие

Для определения влияния добавления красного шлама в огнеупорные смеси с двухкальциевым силикатом образцы после отверждения испытывали по специальной методике на прочность и сжатие. Результаты испытаний приведены на рисунке 5.9.

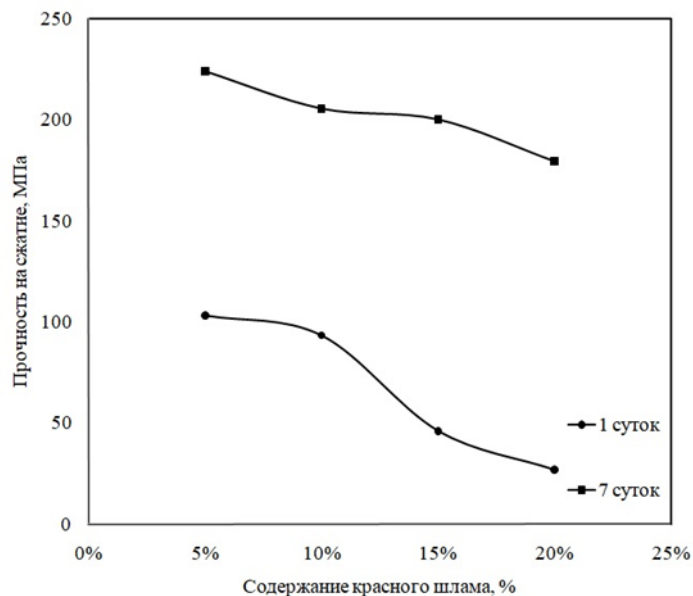


Рисунок 5.9 – Испытание на прочность при сжатии различных количество красного шлама с двухкальциевый силикат

Видно, что при 5%-ном содержании красного шлама, образцы достигают прочности примерно 100 МПа, с другой стороны, наблюдается эффект увеличения прочности после 7 дней отверждения до 230 МПа. Характер изменения прочности был одинаковым для каждого используемого клинкера. В результате 5 -10 % красного шлама значительно повышают эксплуатационные характеристики огнеупора, но с увеличением добавки красного шлама снижается прочность на сжатие.

Таким образом, красный шлам может активно использоваться в качестве материала для частичной замены связующего, что позволяет использовать отходы в больших объемах., поэтому новая технология заключается в использовании красного шлама получения нового типа белитового цемента с четом стабилизации β C_2S

является становится перспективной альтернативой портландцементу и снижает количество выбросов в атмосферу.

5.5 Выводы по 5 главе

1. Экспериментально установлено, что введение красного шлама в количестве не менее 3–5% масс при 1250°C. в состав шихты для синтеза двухкальциевого силиката обеспечивает получение неразрушающегося спека (офлюсованного агломерата) за счет стабилизации β -фазы C_2S , образующейся при спекании.

2. Для образцов красного шлама различного химического состава показана положительная роль содержания в нем оксидов алюминия и натрия (калия), повышающих модифицирующую способность красного шлама в огнеупорных смесях с различными формами двухкальциевого силиката, что может объясняться реакциями ионного обмена и образованием устойчивых твердых растворов с их участием в системе $CaO-SiO_2$.

3. При увеличении содержания КШ в огнеупорном материале, механические свойства цементного раствора не всегда повышались до целевого значения, а достигали максимальной механической прочности только при 5-10%-м содержании красного шлама.

4. Установлена связь между объемом допирования, приводящим к значительным микроструктурным изменениям со стабилизацией β -полиморфа. Новая технология заключается в использовании красного шлама получения нового типа белитового цемента с учетом стабилизации β -двухкальциевого силиката является становится перспективной альтернативой портландцементу и снижает количество выбросов в атмосферу и обеспечивается снижение залежи красного шлама.

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

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. 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;

2. Установлено, что при нагреве образцов красного шлама со скоростью 20°C в мин в заданном интервале температур $50\text{-}1400^{\circ}\text{C}$, 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.

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

4. Изучены влияния смесей красного шлама различного состава на структуру и свойства агломератов, и технологических смесей в условиях термической обработки.

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

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

7. При заданной скорости водородного потока в объеме печи обеспечивается восстановление оксидов железа более 95%, последовательном увеличении температуры со скоростью 20°C/мин в интервале 800-1000°C. Значение энергии активации при 800-1000°C составляет 35 кДж/моль.

8. Изученные кинетических особенностей получения агломератов из красного шлама с высоким содержанием восстановленного железа посредством обработки в потоке водорода и при микроволновом нагреве.

9. 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.

10. Анализ микроструктуры и морфологии частиц указывает на то, что зерна железа в результате микроволнового нагрева при 1000°C (с частотой 2,45 ГГц и мощностью 900 Вт) распространяются и располагаются по всему объему образца более равномерно, и их размер значительно больше, чем у агломератов, полученных при традиционной технологии восстановления.

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

12. Изученные модифицирующего эффекта добавок красного шлама для получения огнеупорных смесей с высоким содержанием β -двухкальциевого силиката.

13. Установлена связь между объемом допирования, приводящим к значительным микроструктурным изменениям со стабилизацией β -полиморфа. Новая технология заключается в использовании красного шлама получения нового типа белитового цемента с учетом стабилизации β -двухкальциевого силиката является становиться перспективной альтернативой портландцементу и снижает количество выбросов в атмосферу и обеспечивается снижение залежи красного шлама.

14. 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 ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беседин, А. А. Повышение комплексности переработки бокситов за счет утилизации красного шлама в производстве портландцемента. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук: 05.16.02 / Беседин, Артем Александрович – Санкт-Петербург. – 2014 – 174 с.
2. Беседин, А. А. Агломерационное спекание красных шламов / А. А. Беседин., В. А. Утков, В. Н. Бричкин, В. М. Сизяков // Обогащение руд, - 2014. Т. - 2. - С. 28–31.
3. Вегман, Е. Ф. Металлургия чугуна / Е. Ф. АаВегман, Б. П. Жеребин, А. Н. Похвиснев, Ю. С. Юсфин, Москва: Академкнига, – 2004. –774 с.
4. Герасимов, А. М. Термохимическая переработка различного углеродсодержащего сырья в смесях с горючими сланцами / А. М. Сыроежко, С. В. Дронов, В. М. Страхов // Кокс и химия. – 2012. – № 5. – С. 31- 35.
5. Глазьев, М. В. Механизм взаимодействия между наночастицами кремнегеля с активной развитой поверхностью при получении агломератов / М.В. Глазьев, В.Ю. Бажин, **А.А. Халифа** // Нанозифика и Наноматериалы: сборник научных трудов - Санкт Петербург, 2020. - С.87-94.
6. 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.
7. Кащеев, И. Д. Новые возможности кислотного способа получения оксида алюминия / И. Д. Кащеев // Новые огнеупоры. - 2014. - № 4. – С. 6– 12.
8. Логинова, И. В. Красные шламы глиноземного производства как высокожелезистое сырье для черной металлургии / И. В. Логинова, А. А. Шопперт, А. В Кырчиков., С. Ф. Ордон, И. С. Медянкина // Сталь. – 2016. – № 1. – С. 67–70.
9. Можаренко, Н. М. Влияние красных шламов на металлургические свойства агломерата / Н. М. Можаренко, В. А. Носков, А. С. Нестеров, А. А. Параносенков, В.С. Якушев, В. И. Негода // Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии. -2005. – Т. 10. - С. 62–70.
10. Патент № 132 069 Российская Федерация, С04В 5/02 (2006.01), Устройство для обезвоживания гранулированного шлака: заявлено 2012154540/03, 14.12.2012: опубликовано 10.09.2013 / Елфимов В. Ф., Иванов Д. Д., Музалевский А. Г., Музалевский А. Г., Никуличев С. А., Бубнов С. Ю., Черницын А. А. // заявитель Открытое акционерное общество "Новолипецкий металлургический комбинат" RU. – 12 с.

11. Пягай, И. Н. Извлечение скандия и других металлов из красного шлама глиноземного производства с поглощением токсичных газов печей спекания. Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук: 05.16.02. / Пягай, Игорь Николаевич – Екатеринбург. – 2016. – 318с.

12. Пягай, И. Н., Карбонализация способ переработки отходов глиноземного производства - альтернативная технология извлечения редких металлов / И. Н. Пягай, Э. А. Кремчеев, Л. А. Пасечник, С. П. Яценко. // Цветные Металлы. – 2020. – Т. 10. – С. 56–63.

13. Советкин, В. Л. Природоохранные мероприятия в металлургии / В.Л. Советкин, Ю. Г. Ярошенко, С. В. Карелов, В. Г. Коберниченко, И.Ю. Ходоровская ; Гос. образоват. учреждение высш. проф. образования «Урал. гос. техн. ун-т -УПИ». Екатеринбург, – 2004. – 240 с.

14. Трушко, В. Л. Дашко Р. Э., Кусков В. Б., Клячко А. С. Технология «Холодного» брикетирования богатых руд Яковлевского месторождения / В.Л. Трушко, Р. Э. Дашко, В. Б. Кусков, А. С. Клячко // Записки Горного института. 2011. – № 190. – С. 133– 137.

15. Трушко, В.Л. Комплексная переработка богатых железных руд / В.Л. Трушко, В. Б. Кусков, Я. В. Кускова // Обогащение руд. – 2014. – № 1. – С. 39 –43.

16. Трушко, В.Л. Актуальность и возможности полной переработки красных шламов глиноземного производства / В. Л. Трушко, В. А. Утков, В. Ю. Бажин // записки горного института. - 2017. - Т. 5. - С. 547–553.

17. Утков, В.А. Высокоосновный агломерат / В. А. Утков, Москва: Металлургия, - 1977. 45 с.

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

19. Утков, В.А. Повышение прочности агломератов и окатышей при помощи бокситового красного шлама / В. А. Утков, Л. И. Леонтьев // Сталь. - 2005. - Т. 9. - С. 2–4.

20. Утков, В.А. Современные вопросы металлургической переработки красных шламов / В. А. Утков, В. М Сизяков. // записки горного института. - 2013. - № 100. Т. - 8. - С. 39–43.

21. Утков, В.А. Разработка импортозамещающих технологий повышения производительности агломерационных машин и прочности агломератов / В. А. Утков,

В. Л. Трушко // Записки Горного института. - 2016. Т. 221. - С. 675–680.

22. **Халифа, А.А.** Повышение эффективности карботермического восстановления красного шлама при обработке микроволнами / А.А. Халифа, В. Ю. Бажин, М.Э.М.Х. Шалаби, А. Абдельмонеим, М. Омран // Вестник Иркутского государственного технического университета. –2021. – Т. 25. –№ 2. – С. 264-279.

23. **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

24. **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.

25. **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.

26. **Халифа, А.А.** Влияние красного шлама на предотвращение полиморфизма двухкальциевого силиката и саморазрушение агломерата / А. А. Халифа, В.А. Утков, В.Н. Бричкин // Вестник иркутского государственного технического университета. – 2020. –Т. 24. –№ 1. – С. 231–240.

27. Шаповалов, Н.А. Влияние железосодержащих минералов на процесс образования двухкальциевого силиката Новосибирск/ Н.А. Шаповалов, Н. П. Бушуева, О. А. Панова: СибАК, - 2013.

28. Ширяева, Е. В. Исследование влияния добавки красного шлама на фазовый состав агломерата с целью повышения его прочностных характеристик. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук: 05.16.02 / Ширяева, Елена Владимировна – Москва, - 2015. – 125 с.

29. Abd El-Gawad, H. H. Briquetting of Egyptian ilmenite ore with different organic binder and reduced its in hydrogen in temperature range 800 – 1200°C / H. H. Abd El-Gawad, N. A. El-Hussiny, M. A. Wassf, M. G. Khalifa, B. A. Iskander, M. E. H. Shalabi // Science of Sintering. - 2014. - Issue. 2.- Vol. 46. - P. 205–216.

30. Abdel-Aal, E.-S. A. Leaching kinetics of gibbsitic bauxite with sodium hydroxide / E.-S. A. Abdel-Aal. E3S Web of Conferences, - 2016. - P. 01021.

31. Agrawal, B. B. Cold bonded ore – coal composite pellets for sponge ironmaking Part 1 Laboratory scale development / B. B. Agrawal, K. K. Prasad, S. B. Sarkar, H. S. Ray // *Ironmaking and Steelmaking*. - 2000. - Issue. 6. - Vol. 27. - P. 421–425.
32. Agrawal, D. Latest global developments in microwave materials processing / D. Agrawal // *Materials Research Innovations*. - 2010. - Issue. – 1. – Vol. 14. - P. 3–8.
33. Agrawal, S. Carbothermic Microwave Processing for the Enrichment of Iron Ore / S. Agrawal, N. Dhawan // *Journal of Sustainable Metallurgy*. - 2020. – Vol. 6. - P. 355–366
34. Agrawal, S. Microwave Reduction of Red Mud for Recovery of Iron Values / S. Agrawal, V. Rayapudi, N. Dhawan // *Journal of Sustainable Metallurgy*. - 2018. - Issue. 4. - Vol.3. - P. 427–43.
35. Ahmed H. Energy Efficient Recycling of in-Plant Fines / H. Ahmed, A. Persson, L. Sundqvist, B. Björkman // *Proceedings of World Academy of Science, Engineering and Technology*. - 2014. - Issue. 6. Vol. 8. - P. 485–491.
36. Akcil, A. Overview On Extraction and Separation of Rare Earth Elements from Red Mud: Focus on Scandium / Akcil A., Akhmadiyeva N., Abdulvaliyev R., Abhilash, Meshram P. // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. - 2018. - Issue. 3. - Vol. 39. - P. 145–151.
37. Aleksandrova, T. N. Microwave Treatment to Reduce Refractoriness of Carbonic Concentrates / T. N. Aleksandrova, A. V. Afanasova, A. V. Aleksandrova // *Journal of Mining Science*. - 2020. - Issue. 1. Vol. 56. - P. 136–141.
38. Alkan, G. Conditioning of Red Mud for Subsequent Titanium and Scandium Recovery – A Conceptual Design Study / G. Alkan, B. Xakalash, B. Yagmurlu, F. Kaussen, B. Friedrich // *World of Metallurgy – ERZMETALL*. - 2017. - Issue. 2. - Vol. 70. - P. 5–12.
39. Pereira, Antunes, M. L. Red mud from Brazil: Thermal behavior and physical properties / M. L. Pereira Antunes, S. J. Couperthwaite, F. T. Conceição, C. P. Costa de Jesus, P. Kuniyoshi Kiyohara, A. C. Vieira Coelho, R. L. Frost // *Industrial and Engineering Chemistry Research*.-2012. - Issue. 2. - Vol. 51. - P. 775–779.
40. Ashok, P. Experimental Studies On Concrete Utilising Red Mud As A Partial Replacement Of Cement With Hydrated Lime / P. Ashok, M. P. Sureshkumar // *International Journal of Advanced Research Trends in Engineering and Technology*. - 2016. - Issue. 2. - Vol. 3. - P. 1–10.
41. Atasoy, A. An investigation on characterization and thermal analysis of the aughinish red mud / A. Atasoy // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. - 2005. - Vol. 81. - P. 357–361.
42. Ayres, R. U. Materials and the global environment: Waste mining in the 21st

century / R. U Ayres, J. Holmberg, B. Andersson // MRS Bulletin. - 2001. - Issue. 6. Vol. 26. - P. 477–480.

43. Bai, C. The review of microwave applications in metallurgical process in China / C. Bai, W. Ren, G. Qiu, M. Hu, D. Chen, L. Wen // ISIJ International. - 2007. - Issue. 4. - Vol. 47. - P. 528–532.

44. Ball, D. F. Agglomeration of Iron ores / D. F. Ball, J. Dartnell, J. Davison, A. Grieve, R. Wild, New York, NY, USA: American Elsevier Publishing Co., - 1973. - 388 p.

45. Balomenos, E. Iron Recovery and Production of High Added Value Products From the Metallurgical By-Products of Primary Aluminium and Ferronickel Industries / E. Balomenos, D. Panias // 3rd International Slag Valorisation Symposium | Leuven . - 2013. - P. 161–172.

46. Balomnenos, E. The Enxal Bauxite Residue Treatment Process: Industrial Scale Pilot Plant Results / E. Balomnenos, D. Kastritis, D. Panias, I. Paspaliaris, D. Boufounos // Light Metals 2014. - 2014. - P. 141–147.

47. Barani, K. Magnetic properties of an iron ore sample after microwave heating / K. Barani, S. M. J. Koleini, B. Rezaei // Separation and Purification Technology. - 2011. - Issue. 3. - Vol. 76. - P. 331–336.

48. Benarchid, M. Y. Elaboration and thermal study of iron-phosphorus-substituted dicalcium silicate phase / M. Y Benarchid, A. Diouri, A. Boukhari, J. Aride, J. Rogez, R. Castanet // Cement and Concrete Research. - 2004. - Issue 10. - Vol. 34. - P. 1873–1879.

49. Benarchid, M. Y. Hydration of iron – phosphorus doped dicalcium silicate phase / M. Y. Benarchid, A. Diouri, A. Boukhari, J. Aride, I. Elkhadiri // Materials Chemistry and Physics. - 2005. - Issue 2-3 Vol. - 94. - P. 190-194.

50. Berg, T. van den An assessment of the production of fine material in iron ore sinter. MSc Dissertation. Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, University of Pretoria. - 2008. - 132 p.

51. Bertuol, D. A. Hydrometallurgical processing / D. A. Bertuol, E. H. Tanabe, L. Meili, H. M. Veit // Electronic Waste: Recycling Techniques. - 2015. - Issue 2. - Vol. 49. - P. 61–71.

52. Bhoi, B. Production of green direct reduced iron (DRI) from red mud of Indian Origin: A Novel Concept/ B. Bhoi, P. Rajput, C. R. Mishra // Conference paper on: Proceedings of 35th International ICSOBA Conference, 2 – 5 October. Hamburg, Germany. - 2017.

53. Bhuiyan, I. U. Microstructural Characterization of Iron Ore Green Pellets / Iftekhar Uddin Bhuiyan, // Doctoral Thesis in Chemical Technology Division of Sustainable

Process Engineering, Department of Civil, Environmental and Natural Resources Engineering Luleå University of Technology SE-971 87 Luleå Sweden. - 2013.- 68 p.

54. Branca, T. A. Reuse and recycling of by-products in the steel sector: Recent achievements paving the way to circular economy and industrial symbiosis in europe / T. A. Branca, V. Colla, D. Algermissen, H. Granbom, U. Martini, A. Morillon, R. Pietruck, S. Rosendahl // *Metals*. - 2020. - Issue 3. - Vol. 10. - P. 1–18.

55. Bykov, Y. V. High-temperature microwave processing of materials / Y. V. Bykov, K. I. Rybakov, V. E. Semenov // *Journal Of Physics D: Applied Physics*. - 2001. - Vol. 34. - P. R55–R75.

56. Castaldi, P. XRD, FTIR, and thermal analysis of bauxite ore-processing waste (red mud) exchanged with heavy metals / P. Castaldi, M. Silvetti, L. Santona, S. Enzo, P. Melis // *Clays and Clay Minerals*. - 2008. - Issue. 4. - Vol. 56. - P. 461–469.

57. Chan, C. J. Physical Stabilization of the $\beta \rightarrow \gamma$ Transformation in Dicalcium Silicate / C. J. Chan, W. M. Kriven, J. F. Young // *Journal of the American Ceramic Society*. - 1992. - Issue. 6. - Vol. 75. - P. 1621–1627.

58. Clark, D. E. Processing materials with microwave energy / D. E. Clark, D. C. Folz, J. K. West // *Materials Science and Engineering A*. - 2000. - Issue. 2. - Vol. 287. - P. 153–158.

59. Clark, D. E. Microwave processing of materials / D. E. Clark, W. H. Sutton // *Annual Reviews material science*. - 1996. - Vol. 26. - P. 299–331.

60. Cong, Y. L. Experimental study on iron recovery by microwave carbon heat reduction-magnetic separation from red mud / Y. L. Cong, Z. J. He, J. H. Zhang, Q. H. Pang // *Metalurgija*. - 2018. - Issue. 1–2 Vol. 57. - P. 75–78.

61. Cuesta, A. Mechanism of stabilization of dicalcium silicate solid solution with aluminium / A. Cuesta, M. A. G. Aranda, J. Sanz, Á. G. De La Torre, E. R. Losilla // *Dalton Transactions*. - 2014. - Issue. 5. - Vol. 43. - P. 2176–2182.

62. Danaei, A. Fundamental Study of Red Mud Based Fluxes for Desulphurization and Dephosphorization of Hot Metal / Abdolkarim Danaei // *Doctor of Philosophy in the Program of Mechanical and Industrial Engineering Toronto, Ontario, Canada*, - 2015. - 143p.

63. Das, B. An overview of utilization of slag and sludge from steel industries / B. Das, S. Prakash, P. S. R. Reddy, V. N. Misra // *Resources, Conservation and Recycling*. - 2007. - Issue. 1 Vol. 50. - P. 40–57.

64. Das, S. Prospects of microwave processing: An overview / S. Das, A. K. Mukhopadhyay, S. Datta, D. Basu // *Bulletin of Materials Science*. 2009. - Issue. 1. - Vol. 32. - P. 1–13.

65. Debrincat, D. Effect of Iron Ore Particle Assimilation on Sinter Structure / D. Debrincat, C. E. Loo, M. F. Hutchens // *ISIJ International*. - 2004. - Issue. 8. -Vol. 44. - P. 1308–1317.
66. Deelwal, K. Evaluation of characteristic properties of red mud for possible use as a geotechnical material in civil construction / K. Deelwal, K. Dharavath, M. Kulshreshtha // *International Journal of Advances in Engineering & Technology*. - 2014. - Issue. 3. - Vol. 7. - P. 1053–1059.
67. Dehghan-Manshadi, A. Sintering Characteristics of Titanium Containing Iron Ores / A. Dehghan-Manshadi, J. Manuel, S. Hapugoda, N. Ware // *ISIJ International*. - 2014. - Issue. 10. -Vol. 54. - P. 2189–2195.
68. Dumitrescu, D. V. Eco-Friendly Recycling Potential of Microwave Melting for the Recovery of Useful and Precious Metals from E-Waste / D. V. Dumitrescu, V. Soare, I. Constantin, M. Burada, M. Olaru, B. Cârlan, M. Drăgoescu, A. Vâlcan // *Studia Universitatis Babeş-Bolyai Ambientum*. - 2018. - Issue. 2. - Vol. 63. - P. 39–52.
69. Dutta, S. K. Kinetics and mechanism of iron ore - Coal composite pellets reduction / S. K. Dutta // *Transactions of the Indian Institute of Metals*. - 2005. - Issue. 5. - Vol. 58. - P. 801–808.
70. Dwivedi, D. Reduction kinetics of iron ore pellets with coal and coal dust: reduction relation with crystalline phases / D. Dwivedi // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy: Transactions of the Institute of Mining and Metallurgy*. - 2018. Issue. 4. - Vol. 127. - P. 189–194.
71. Eisele, T. C. A review of binders in iron ore pelletization / T. C. Eisele, S. K. Kawatra // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. - 2010. - Vol. 24. - P. 1–90.
72. El-Hussiny, N. A. Effect of replacement coke breeze by charcoal on technical operation of iron ore sintering / El-Hussiny N. A., Khalifa A. A., El-midany A. A., Ahmed A. A., Shalabi M. E. H. // *International Journal of Scientific & Engineering Research*. - 2015. - Issue. 2. - Vol. 6. - P. 681–686
73. El-Hussiny, N. A. Recycling of Mill Scale in Sintering Process / N. A. El-Hussiny, F. M. Mohamed, M. E. H. Shalabi // *Science of Sintering*. - 2011. - Issue. 1. - Vol. 43. - P. 21–31.
74. El-Hussiny, N. A. Effect of recycling blast furnace flue dust as pellets on the sintering performance / N. A. El-Hussiny, M. E. H. Shalabi // *Science of Sintering*. - 2010. - Issue. 3. - Vol. 42. - P. 269–281.
75. El-Hussiny, N. A. A self-reduced intermediate product from iron and steel plants

waste materials using a briquetting process / N. A. El-Hussiny, M. E. H. Shalabi // Powder Technology. - 2011. - Issue. 1–3. - Vol. 205. - P. 217–223.

76. Ewais, E. M. M. Utilization of aluminum sludge and aluminum slag (dross) for the manufacture of calcium aluminate cement / E. M. M. Ewais, N. M. Khalil, M. S. Amin, Y. M. Z. Ahmed, M. A. Barakat // Ceramics International. - 2009. - Issue. 8. - Vol. 35. - P. 3381–3388.

77. Ford, J. D. High Temperature Chemical Processing via Microwave Absorption / J. D. Ford, D. C. T. Pei // Journal of Microwave Power. - 1967. - Issue. 2. - Vol. 2. - P. 61–64.

78. Formoso, A. Influence of nature and particle size distribution on granulation of iron ore mixtures used in a sinter strand / A. Formoso, A. Moro, G. Ferna, M. Mun, J. L. Mene, M. Wright, S. Tazadit // Ironmaking and Steelmaking. - 2003. - Issue. 6. - Vol. 30. - P. 447–460.

79. Forsmo, S. Influence of Green Pellet Properties on Pelletizing of Magnetite Iron Ore / S. Forsmo // Doctoral Thesis Lulea University of Technology, Department of Chemical Engineering and Geosciences Division of Process Metallurgy SE-971 87 Lulea Sweden. - 2007. - 106 p.

80. Forsmo, S. P. E. Binding mechanisms in wet iron ore green pellets with a bentonite binder / S. P. E. Forsmo, A. J. Apelqvist, B. M. T. Björkman, P. Samskog // Powder Technology. - 2006. - Vol. 169. - P. 147–158.

81. Fouzi, S. M., Kahlifa M. G., Ahmed Y. M. Z., Mohamed F. M., Shalabi M. E. Sintering of egyptian iron ore / S. M. Fouzi, M. G. Kahlifa, Y. M. Z. Ahmed, F. M. Mohamed, M. E. H. Shalabi // Górnictwo i Geoinżynieria. - 2006. - Issue. 3/1. - Vol. 30. - P. 91–107.

82. Gawlicki, M. Calorimetric studies of β -Ca₂SiO₄ hydration in solutions of of elctrolytes / M. Gawlicki // Journal of Thermal Analysis. - 1995. - Vol. 45. - P. 823–828.

83. Ghosh, S. N. The chemistry of dicalcium silicate mineral / S. N. Ghosh, P. B. Rao, A. K. Paul, K. Raina // Journal of Materials Science. - 1979. - Issue. 7. - Vol. 14. - P. 1554–1566.

84. Taylor, H.F.W. Cement Chemistry 2nd edition / H.F.W.Taylor and Thomas Telford, Academic Press Thomas Telford edition published. - 1997. - 387–433 p.

85. Hammam, A. Isothermal and Non-Isothermal Reduction Behaviors of Iron Ore Compacts in Pure Hydrogen Atmosphere and Kinetic Analysis / A. Hammam, Y. Li, H. Nie, L. Zan, W. Ding, Y. Ge, M. Li, M. Omran, Y. Yu // Mining, Metallurgy and Exploration. - 2020. - Vol. 38, - P. 81–93

86. Haque, K. E. Microwave energy for mineral treatment processes — a brief review

/ K. E. Haque // International Journal Mineral Processing. - 1999. - Vol. 57. - P. 1–24.

87. Hara, K. Continuous Pig Iron Making by Microwave Heating with 12.5 kW at 2.45 GHz / K. Hara, M. Hayashi, M. Sato, K. Nagata // Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy. - 2017. - Issue. 3. - Vol. 45.- P. 137–147.

88. Harrison, P. C. A fundamental study of the heating effect of 2.45GHz microwave radiation on minerals / P. C. Harrison // Ph.D. Thesis. University of Birmingham. - 1997.

89. He, Y. Comprehensive Static Model of an Iron Bath Smelting Reduction Process with Thick Slag for Alumina-Rich Iron Ore / Y. He, B. Tang, Q. Li, Z. Zou // ISIJ International. - 2015. - Issue. 1. - Vol. 55. - P. 2125–2134.

90. Hessien, M. M. Sintering and heating reduction processes of alumina containing iron ore samples / M. M. Hessien, Y. Kashiwaya, K. Ishii, M. I. Nasr, A. A. El-Geassy // Ironmaking & Steelmaking. - 2008. - Issue. 3. - Vol. 35. - P. 191–204.

91. Hunt, J. Microwave-Specific Enhancement of the Carbon – Carbon Dioxide (Boudouard) Reaction / J. Hunt, A. Ferrari, A. Lita, M. Crosswhite, B. Ashley, A. E. Stiegman // the journal of physical chemistry. - 2013. - Vol. 117. - P. 26871–26880.

92. Hwang, J. Y. New Steel Production Technology with Microwave and Electric Arc Heating / J. Y. Hwang, X. Huang // Advanced Processing of Metals and Materials. - 2006. - Vol. 5. - P. 251–261.

93. Ishizaki, K. Selectivity of Microwave Energy Consumption in the Reduction of Fe₃O₄ with Carbon Black in Mixed Powder / K. Ishizaki, K. Nagata // ISIJ International. - 2007. - Issue. 6. - Vol. 47. - P. 811–816.

94. Iveson, S. M. Nucleation , growth and breakage phenomena in agitated wet granulation processes: a review / S. M. Iveson, J. D. Litster, K. Hapgood, B. J. Ennis // Powder Technology. - 2001. - Vol. 117. - P. 3–39.

95. Jain, S. Red mud as a construction material by using bioremediation/ S. Jain // Degree of Master of Technology In Civil Engineering. National Institute of Technology, Rourkela Rourkela– 769008, India. - 2014. - 44 p.

96. Jones, D. A. Microwave heating applications in environmental engineering - A review / D. A. Jones, T. P. Lelyveld, S. D. Mavrofidis, S. W. Kingman, N. J. Miles // Resources, Conservation and Recycling. - 2002. - Issue. 2. - Vol. 34. - P. 75–90.

97. Jones, D. A. Understanding microwave assisted breakage / D. A. Jones, S. W. Kingman, D. N. Whittles, I. S. Lowndes // Minerals Engineering. - 2005. - Vol. 18. - P. 659–669.

98. Jones D. A., Kingman S. W., Whittles D. N., Lowndes I. S. The influence of microwave energy delivery method on strength reduction in ore samples // Chemical

Engineering and Processing. 2007. (46). C. 291–299.

99. Jost, K. H. Redetermination of the structure of β -dicalcium silicate / K. H. Jost, B. Ziemer, R. Seydel // *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. - 1977. - Issue. 6. - Vol. 33. - P. 1696–1700.

100. Kamijo, C. Sintering Behavior of Raw Material Bed Placing Large Particles / C. Kamijo, M. Matsumura, T. Kawaguchi // *ISIJ International*. - 2005. Issue 4. - Vol. 45. - P. 544–550.

101. Kasai, E. Effect of Additives on the Dioxins Emissions in the Iron Ore Sintering Process / E. Kasai, Y. Hosotani, T. Kawaguchi, K. Nushiro, T. Aono // *ISIJ International*. - 2001. - Issue. 1. - Vol. 41. - P. 93–97.

102. Kaußen, F. Reductive Smelting of Red Mud for Iron Recovery / F. Kaußen, B. Friedrich // *Chemie-Ingenieur-Technik*. - 2015. - Issue. 11.- Vol. 87. - P. 1535–1542.

103. Kazemi, M. Fundamental Studies Related to Gaseous Reduction of Iron Oxide / M. Kazemi // *Doctoral Thesis KTH Royal Institute of Technology School of Industrial Engineering and Management Department of Materials Science and Engineering Division of Processes SE-100 44 Stockholm Sweden Akademisk*. - 2016.- 43.p.

104. Kempainen, A. Reduction behavior of cold-bonded briquettes under simulated blast furnace conditions / A. Kempainen, M. Iljana, E. P. Heikkinen, T. Paananen, O. Mattila, T. Fabritius // *ISIJ International*. - 2014. - Issue. 7. - Vol. 54.- P. 1539–1545.

105. Kempainen, A. Effect of H₂–H₂O on the Reduction of Olivine Pellets in CO–CO₂ Gas / A. Kempainen, O. Mattila, E.-P. Heikkinen, T. Paananen, T. Fabritius // *ISIJ International*. - 2012. - Issue. 11. - Vol. 52. - P. 1973–1978.

106. Khalifa, A.A. Study the effect of the different types of solid fuels on the sintering process performance / A. A. Khalifa // *Master of science In Mining Engineering Faculty of Engineering at Cairo University, Giza, Egypt*. - 2015.- 72.p.

107. **Khalifa, A.A.** Study the Recycling of Red Mud in Iron Ore Sintering Process / V. Y. Bazhin, Y. V. Kuskova, A. Abdelrahim, Y. M. Z. Ahmed // *Journal of Ecological Engineering*. – 2021. – № 22. – Vol. 6. – P. 191–201.

108. Khalil, K. A. Preparation of β - dicalcium silicate (β -C₂S) and calcium) phases using non-traditional sulfoaluminate (C₄A₃CS) / K. A. Khalil, I. A. Ahmed // *HBRC Journal*. - 2012. - Issue. 2. - Vol. 8. - P. 91–98.

109. Kim, Y. M. Influence of minor ions on the stability and hydration rates of β -dicalcium silicate / Y. M. Kim, S. H. Hong // *Journal of the American Ceramic Society*. - 2004. - Issue. 5. - Vol. 87. - P. 900–905.

110. Kingman, S. W. The Effect of Microwave Radiation on the Magnetic Properties

of Minerals / S. W. Kingman, N. A. Rowson // Journal Microwave Power Electromagnetic Energy. - 2000. - Vol. 35. - P. 144–150

111. Klauber, C. Bauxite residue issues: II. options for residue utilization / C. Klauber, M. Gräfe, G. Power // Hydrometallurgy. - 2011. - Issue. 1–2. - Vol. 108. - P. 11–32.

112. Koumpouri, D. Effect of boron waste and boric acid addition on the production of low energy belite cement / D. Koumpouri, G. N. Angelopoulos // Cement and Concrete Composites. - 2016. - Vol. 68. - P. 1–8.

113. Kumar, P. Agglomeration behaviour of steel plants solid waste and its effect on sintering performance / P. Kumar, A. Lava, P. Kumar, R. Maurya // Integrative Medicine Research. - 2017. - Issue. 3. - Vol. 6. - P. 289-296.

114. Kumar, R. Utilization of iron values of red mud for metallurgical applications / R. Kumar, J. P. Srivastava, Premchand // Environmental and Waste Management. - 1998. - Vol. 7. - P. 108–119.

115. Kumar, S. Innovative methodologies for the utilisation of wastes from metallurgical and allied industries / S. Kumar, R. Kumar, A. Bandopadhyay // Resources, Conservation and Recycling. - 2006. - Issue. 4. - Vol. 48. - P. 301–314.

116. Lancellotti, I. Use of alkali-activated concrete binders for toxic waste immobilization / I. Lancellotti, L. Barbieri, C. Leonelli, Handbook of Alkali-activated Cements, Mortars and Concretes. - 2015. - 539–554 p.

117. Lazou, A. On the Direct Reduction Phenomena of Bauxite Ore Using - H₂ Gas in a Fixed Bed Reactor / A. Lazou, Eijk C. Van Der, E. Balomenos, L. Kolbeinsen, J. Safarian // Journal of Sustainable Metallurgy. - 2020. - Vol. 6. - P. 227–238.

118. Lebedev A.B., Sintered sorbent utilization for H₂S removal from industrial flue gas in the process of smelter slag granulation // Lebedev A.B., Utkov V. A., **Khalifa A.A.** // Journal of Mining Institute. 2019. (237). C. 292–297.

119. Legemzal, J. The thermovision measurement of temperature in the iron-ore sintering process with the biomass / J. Legemzal, M. Fröhlichová, R. Findorák // Acta Metallurgica Slovaca - Conference. - 2014. - P. 56–65.

120. Li, L. Influence of Al₂O₃ on equilibrium sinter phase in N₂ atmosphere / L. Li, J. Liu, X. Wu, X. Ren, W. Bing, L. Wu // ISIJ International. - 2010. - Issue. 2. - Vol. 50. - P. 327–329.

121. Liao, C. Z. Quantitative X-ray Diffraction (QXRD) analysis for revealing thermal transformations of red mud / C. Z. Liao, L. Zeng, K. Shih // Chemosphere. - 2015. - Vol. 131. - P. 171–177.

122. Liu, Q. Application of red mud as a basic catalyst for biodiesel production / Q.

Liu, R. Xin, C. Li, C. Xu, J. Yang // Journal of Environmental Sciences. - 2013. - Issue. 4. - Vol. 25. - P. 823–829.

123. Liu, W. Application of Bayer red mud for iron recovery and building material production from aluminosilicate residues / W. Liu, J. Yang, B. Xiao // Journal of Hazardous Materials. - 2009. Issue. 1. – Vol. 161. - P. 474–478.

124. Liu, X. Utilization of red mud in cement production: a review / X. Liu, N. Zhang // Waste Management & Research. 2011. - Issue. - 10. Vol. 29. - P. 1053–1063.

125. Liu, Y. Effects of thermal treatments on the characterisation and utilisation of red mud with sawdust additive / Y. Liu, , R. Naidu, H. Ming, R. Dharmarajan, J. Du // Waste Management and Research. 2016. Issue. 6.- Vol. 34. - P. 518–526.

126. Liu, Y. Characterization of red mud derived from a combined Bayer Process and bauxite calcination method / Y. Liu, C. Lin, Y. Wu // Journal of Hazardous Materials. - 2007. - Issue. 1–2. - Vol. 146. - P. 255–261.

127. Liu, Y. Hidden values in bauxite residue (red mud): Recovery of metals / Y. Liu, R. Naidu // Waste Management. - 2014. - Vol. 34. - P. 1–12.

128. Liu, Z. Metallurgical process for valuable elements recovery from red mud - A review / Z. Liu, H. Li // Hydrometallurgy. - 2015. - Vol. 155. - P. 29–43.

129. Loo, C. E. Factors Influencing the Bonding Phase Structure of Iron Ore Sinters / C. E. Loo, W. Leung // ISIJ International. - 2003. - Issue. 9. - Vol. 43. - P. 1393–1402.

130. Loo, C. E. Influence of material properties on high-temperature zone reactions in sintering of iron ore / C. E. Loo, R. P. Williams, L. T. Matthews // Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy. Section C. Mineral Processing and Extractive Metallurgy. - 1992. - Vol. 101. - P. 7–15.

131. Lu, L. Effects of Alumina on Sintering Performance of Hematite Iron Ores / L. Lu, R. J. Holmes, J. R. Manuel // ISIJ International. - 2007. - Issue. 3. - Vol. 47. - P. 349–358.

132. Malysheva, T. Y. Mechanism of Mineral Formation and Metallurgical Properties of Sinter of Basicity 1.1 – 3.1 at OAO MMK / T. Y. Malysheva, Y. S. Yusfin, N. R. Mansurova, M. F. Gibadulin, V. P. Legin // Steel in Translation. - 2007. – Issue. 2. – Vol. 37. - P. 126–130.

133. Man, Y. Effect of particle size on reduction behavior in iron ore-coal composite pellets / Y. Man, J. Feng, Q. Ge, F. Li // Journal of Chemical and Pharmaceutical Research. - 2014. - Issue. 7. Vol. 6. - P. 2484–2490.

134. Man, Y. Effect of gas composition on reduction behavior in red mud and iron ore pellets / Y. Man, J. Feng // Powder Technology. - 2016. - Vol. 301. - P. 674–678.

135. Man, Y. A study of direct reduction characteristics of bayer process red mud-coal

composite pellets / Y. Man, , J. X. Feng, Y. Y. Wang // Thermal Science. 2019. – Issue. 5 - Vol. 23. - C. 2569–2576.

136. Mccann, G., Iron Ore Characterisation during High Temperature Thermal Processing / G. Mccann, V. Strezov, J. A. Lucas // Dev. Chem. Eng. Mineral Process. - 2004. - Issue. ¾. - Vol. 12. - C. 1–14.

137. Meher, S. N. Thermal Analysis of Nalco Red Mud / S. N. Meher // International Journal of Chemical Studies. - 2014. - Issue. 5. - Vol. 1. - P. 1–9.

138. Mishra, S., Roy G. G. Effect of Amount of Carbon on the Reduction Efficiency of Iron Ore-Coal Composite Pellets in Multi-layer Bed Rotary Hearth Furnace (RHF) / S. Mishra, G. G. Roy // Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science. - 2016. - Issue. 4. - Vol. 47. - P. 2347–2356.

139. Mohan, D. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-A critical review / D. Mohan, C. U. Pittman // Journal of Hazardous Materials. - 2007. - Issue. 1–2. - Vol. 142. - P 1–53.

140. Mombelli, D. Iron Recovery from Bauxite Tailings Red Mud by Thermal Reduction with Blast applied sciences Iron Recovery from Bauxite Tailings Red Mud by Thermal Reduction with Blast Furnace Sludge / D. Mombelli, S. Barella, A. Gruttadauria, C. Mapelli // Applied Sciences. - 2019. - Issue. 22. - Vol. 9. - C. 4902.

141. Morsli, K. Mineralogical phase analysis of alkali and sulfate bearing belite rich laboratory clinkers / K. Morsli, Á. G. de la Torre, M. Zahir, M. A. G. Aranda // Cement and Concrete Research. - 2007. Issue. 5 – Vol. 37. - P. 639–646.

142. Mourao, M. B. Carbothermic Reduction by microwave Heating / M. B. Mourao, I. P. De Carvalho JR, C. Takan // ISIJ International. - 2001. Vol. 41. - P. 27–30.

143. Mousa, E. A. Novel approach towards biomass lignin utilization in ironmaking blast furnace / E. A. Mousa, H. M. Ahmed, C. Wang // ISIJ International. - 2017. - Issue. 10. Vol. 57. P. - 1788–1796.

144. Mozharenko, N. Effect of red mud on the metallurgical properties of sinter / N. Mozharenko, V. Noskov // Fundamental and Applied Problems of Ferrous Metallurgy. - 2005. Issue. 10. - Vol. 10. - P. 62–70.

145. Mukiza, E. Utilization of red mud in road base and subgrade materials: A review / E. Mukiza, L. L. Zhang, X. Liu, N. Zhang // Resources, Conservation and Recycling. - 2019. - Vol. 141. - P 187–199.

146. Muwanguzi, B. A. J. Investigating the parameters that influence the behaviour of natural iron ores during the iron production process / B. A. J. Muwanguzi // Doctoral Thesis, Department of Materials Science and Engineering School of Industrial Engineering and

Management KTH Royal Institute of Technology Stockholm, Sweden. - 2013.- 42 p.

147. Mymrin, V. Environmentally clean materials from hazardous red mud, ground cooled ferrous slag and lime production waste / V. Mymrin, , K. Alekseev, O. M. Fortini, Y. K. Aibuldinov, C. L. Pedroso, A. Nagalli, E. Winter, R. E. Catai, E. B. C. Costa // *Journal of Cleaner Production*. - 2017. - Vol. 161. - P. 376–381.

148. Nath, H. A study on the characterization of red mud / H. Nath, A. Sahoo // *International Journal on Applied Bio-Engineering*. - 2014. - Issue. 1. – Vol. 8. - P. 1–4.

149. Nath S. Study of Reduction kinetics of Iron ore Pellets by Noncoking coal / S. Nath // *Master of technology in Metallurgical and Materials Engineering, National Institute of Technology, Rourkela*. - 2009. - P. 1–81.

150. Nettleship, I. Phase Transformations in Dicalcium Silicate: I, Fabrication and Phase Stability of Fine-Grained β Phase / I. Nettleship, K. G. Slavick, Y. J. Kim, W. M. Kriven // *Journal of the American Ceramic Society*. - 1992. - Issue. 9. - Vol. 75. - P. 2400–2406.

151. Nettleship, I. Chemical preparation and phase stability of Ca_2SiO_4 and Sr_2SiO_4 powders / I. Nettleship, J. L. Shull, W. M. Kriven // *Journal of the European Ceramic Society*. -1993. - Issue. 4. - Vol. 11. - P. 291–298.

152. Newitt, D. M. A contribution to the theory and practice of granulation / D. M. Newitt, J. M. Conway-Jones // *Trans. Instn. Chem. Engrs*. - 1958. - Vol. 36. - P. 422–442.

153. Newson, T. Effect of structure on the geotechnical properties of bauxite residue / T. Newson, T. Dyer, C. Adam, S. Sharp // *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*. - 2006. - Issue. 2. - Vol. 132. - P. 143–151.

154. Ning, G. Large-scale consumption and zero-waste recycling method of red mud in steel making process / G. Ning, B. Zhang, C. Liu, S. Li, Y. Ye, M. Jiang // *Minerals*. - 2018. Issue. 3. - Vol. 8. - P. 1–16

155. Obhodas, J. Red mud characterization using nuclear analytical techniques / J. Obhodas, , D. Sudac, L. Matjacic, V. Valkovic // *IEEE Transactions on Nuclear Science*. - 2012. - Vol. 59. - P. 1453–1457.

156. Oeters, F. Iron, 1. Fundamentals and Principles of Reduction Processes / F. Oeters, M. Ottow, D. Senk, A. Beyzavi, J. Güntner, H. B. Lungen, M. Koltermann, A. Buhr // *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. - 2011. - Vol. 19. - P. 578–653.

157. Omran, M. XPS and FTIR spectroscopic study on microwave treated high phosphorus iron ore / M. Omran, T. Fabritius, A. M. Elmahdy, N. A. Abdel-Khalek, M. El-Aref, A. E. H. Elmanawi // *Applied Surface Science*. - 2015. - Vol. 345.- P. 127–140.

158. Omran, M. Microwave dephosphorisation of high phosphorus iron ores of the

Aswan region, Egypt: developing a novel process for high phosphorus iron ore utilization / M. Omran, Academic dissertation, University of Oulu. - 2017. 79 p.

159. Omran, M. Treatment of blast furnace sludge (BFS) using a microwave heating technique / M. Omran, T. Fabritius // *Ironmaking and Steelmaking*. 2017. -Issue. 8. - Vol. 44. - P. 619–629.

160. Omran, M. Improved removal of zinc from blast furnace sludge by particle size separation and microwave heating / M. Omran, T. Fabritius // *Minerals Engineering*. - 2018. - Vol. 127. - P. 265–276.

161. Omran, M. Thermally assisted liberation of high phosphorus oolitic iron ore: A comparison between microwave and conventional furnaces / M. Omran, T. Fabritius, R. Mattila // *Powder Technology*. - 2015. - Vol. 269. - P. 7–14.

162. Ono, H. Effect of mineral composition and pore structure on reducibility of composite iron ore sinter / H. Ono, Y. Dohi, Y. Arikata, T. Usui // *ISIJ International*. - 2009. Issue. 5. – Vol. 49. - P. 722–728.

163. Ortega, J. M. Effects of red mud addition in the microstructure, durability and mechanical performance of cement mortars / J. M. Ortega, M. Cabeza, A. J. Tenza-Abril, Real- T. Herraiz, M. Á. Climent, I. Sánchez // *Applied Sciences (Switzerland)*. - 2019. - Issue. 5. -Vol. 9. - P. 1–16.

164. Pal, J. Innovative Development on Agglomeration of Iron Ore Fines and Iron Oxide Wastes / J. Pal, // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. - 2019. Issue. 4. – Vol. 40. - P. 248–264.

165. Panigrahi, J. Simulation, Control, and Optimization of Water Systems in Industrial Plants / J. Panigrahi, S. C. Sharma // *Industrial Wastewater Treatment, Recycling and Reuse*. Elsevier Ltd., - 2014. - P. 463–487.

166. Paramguru, R. K. Trends in red mud utilization - A review / R. K. Paramguru, P. C. Rath, V. N. Misra // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. - 2005. 29 p.

167. Pascual J. Thermal characterization of a Spanish red mud / J. Pascual, F. A. Corpas, J. López-Beceiro, M. Benítez-Guerrero, R. Artiaga // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. - 2009. - Issue. 2. - Vol. 96. - P. 407–412.

168. Pérez-Villarejo, L. Manufacturing new ceramic materials from clay and red mud derived from the aluminium industry / L. Pérez-Villarejo, , F. A. Corpas-Iglesias, S. Martínez-Martínez, R. Artiaga, J. Pascual-Cosp // *Construction and Building Materials*. - 2012. - Vol. 35. - P. 656–665.

169. Pietsch, B. P. Agglomeration processes, phenomena, technologies, equipment / B. P. Pietsch, - 2003. - 29–132 p.

170. Podgorodetskiy, G. Complex additives on the basis of red mud for intensification of iron-ore sintering and pelletizing / G. Podgorodetskiy, V. Gorbunov, A. Panov, S. Petrov, S. Gorbachev // *Light Metals*. - 2015. - P. 107–111.

171. Pownceby, M. I. The influence of ore composition on sinter phase mineralogy and strength / M. I. Pownceby, N. A. S. Webster, J. R. Manuel, N. Ware // *Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy, Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy*. - 2016. - Issue. 3. Vol. 125. - P. 140–148.

172. Prakash, S. Reduction of iron ore under rising temperature and fluctuating temperature conditions / S. Prakash, H. S. Ray // *Tkermockimica Acta*. - 1987. Vol. 111. - P. 143–166.

173. Prasad, P. M. Production of bricks / stabilised blocks from red mud / P. M. Prasad, J. M. Sharma, V. V. Vishwanathan, A. K. Nandi, M. Singh // *Proceeding of interactive meet on the bauxites and alumina*. – 1996. – P. 387–396.

174. Pyasi, A. Value added metal extraction from red mud/ A .Pyasi // *Master of Technology, National Institute of Technology Rourkela*. - 2014. - 50 p.

175. Rai, S. Neutralization and utilization of red mud for its better waste management / S. Rai, K. Wasewar, J. Mukhopadhyay, C. Yoo, H. Uslu // *Arch. Environ. Sci.* - 2012. – Vol. 6. - P. 13–33.

176. Rai, S. An Alternative to Clay in Building Materials: RedMud Sintering Using Fly Ash via Taguchi's Methodology / S. Rai, H. D. Lataye, M. J. Chaddha, R. S. Mishra, P. Mahendiran, J. Mukhopadhyay, C. Yoo, L. K. Wasewar // *Advances in Materials Science and Engineering*. - 2013. - P. 1–7.

177. Rath, S. S. Kinetics and statistical behaviour of iron recovery from red mud using plasma arc furnace / S. S. Rath, K. Jayasankar, B. K. Satapathy, B. K. Mishra, P. S. Mukherjee // *High Temperature Materials and Processes*. - 2011. - Issue. 3. - Vol. 30. - P. 211–215.

178. Ray, H. S. Kinetics of Metallurgical Processes / H. S. Ray, S. Ray. *Metallurgy Materials Engineering, Springer*. - 2018. - 315–339 p.

169. Robinson, R. Studies in low temperature self-reduction of by-products from integrated iron and steelmaking / R. Robinson, // *Doctoral thesis, Luleå University of Technology*. 2008. - 69 p.

180. Romano, R. C. O. Hydration of Portland cement with red mud as mineral addition / R. C. O. Romano, H. M. Bernardo, M. H. Maciel, R. G. Pileggi, M. A. Cincotto // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. - 2017. - Vol. 131. - P. 1–14.

181. Sadangi, J. K. Investigation into recovery of iron values from red mud dumps / J.

K. Sadangi, S. P. Das, A. Tripathy, S. K. Biswal // Separation Science and Technology (Philadelphia). - 2018. - Issue. 14. Vol. 53. - P. 2186–2191.

182. Sahu, M. K. Studies on the utilization of red mud for environmental application/ M. K. Sahu // Dissertation, Doctor of Philosophy in Chemistry, National Institute of Technology Rourkela 2017. 108 p.

183. Saidani, S. Role of dopants (B , P and S) on the stabilization of β -Ca₂SiO₄ / S. Saidani, , A. Smith, Y. El Hafian, L. Ben Tahar // Journal of the European Ceramic Society. - 2021. - Vol. 41. - P. 880–891.

184. Samal, S. Utilization of Red Mud as a Source for Metal Ions — A Review / S. Samal, // Materials. - 2021. Issue. 2211. – Vol. 14. - P. 1–22.

185. Samouhos, M. Greek «red mud» residue: A study of microwave reductive roasting followed by magnetic separation for a metallic iron recovery process / M. Samouhos, M. Taxiarchou, P. E. Tsakiridis, K. Potiriadis // Journal of Hazardous Materials. - 2013. - Issue. 1- Vol. (254–255). - P. 193–205.

186. Samouhos, M. Controlled reduction of red mud by H₂ followed by magnetic separation / M. Samouhos, M. Taxiarchou, G. Pilatos, P. E Tsakiridis., E. Devlin, Pissas M. // Minerals Engineering. - 2017.- Vol. 105. - P. 36–43.

187. Sasaki, M. Consideration on the properties of sinter from the point of view of sintering reactions / M. Sasaki, Y. Hida // Tetsu-To-Hagane. - 1982. – Vol. 68. - P. 563–71.

188. Schubert, H. The Microwave Processing of Foods / H. Schubert, M. Regier // Woodhead Publishing, Second Edition. - 2017 - P. 1–345.

189. Sglavo, V. M. Bauxite «red mud» in the ceramic industry. Part 1: Thermal behaviour / V. M. Sglavo, R. Campostrini, S. Maurina, G. Carturan, M. Monagheddu, G. Budroni, G. Cocco // Journal of the European Ceramic Society. - 2000. – Issue. 3 – Vol. 20. - P. 235–244.

190. Shiryayeva, E. V. Effects of Adding Low-Alkali Red Mud to the Sintering Batch at OAO Ural'skaya Stal' / E. V. Shiryayeva, G. S. Podgorodetskii, T. Y. Malysheva, V. B. Gorbunov, A. V. Zavodyanyi, A. N. Shapovalov // “Izvestiya VUZ. Chernaya Metallurgiya. - 2014. Issue. 1 – Vol. 44. - P. 6–10.

191. Singh M., Björkman B. Effect of Reduction Conditions on the Swelling Behaviour of Cement-bonded Briquettes // ISIJ International. 2004. № 2 (44). C. 294–303.

192. Singh, S. Microwave processing of materials and applications in manufacturing industries: A Review / S. Singh, D. Gupta, V. Jain, A. K. Sharma // Materials and Manufacturing Processes. - 2015. Issue. 1- Vol. 30. - P. 1–29.

193. Song, S. Formation of micro-fractures on an oolitic iron ore under microwave

treatment and its effect on selective fragmentation / S. Song, E. F. Campos-toro, A. López-valdivieso // Powder Technology. - 2013. Vol. 243. - P. 155–160.

194. Standards, B. BS EN 196-1: Methods of testing cement — determination of strength. - 2005.

195. Su, F. Recycling of sludge and dust to the BOF converter by cold bonded palletizing / F.S u, H. O. Lampinen, R. Robinson // ISIJ International. - 2004. - Issue. 4. - Vol. 44. - P. 770–776.

196. Suzuki, M. Formation and Local Structure Analysis of High-Valence Chromium Ion in Dicalcium Silicate / M. Suzuki, N. Umesaki, T. Okajima, T. Tanaka // Journal of the American Ceramic Society. - 2016. Issue. 9. – Vol. 99. - P. 3151–3158.

197. Trushko, V. L. Development of import substituting technologies for increasing productivity of sintering machines and strength of agglomerates / V. L. Trushko, V. A. Utkov // Journal of Mining Institute. - 2016. - Vol. 221. - P. 675–680.

198. Trushko, V. L. Reducing the environmental impact of blast furnaces by means of red mud from alumina production / V. L. Trushko, , V. A. Utkov, A. A. Sivushov // Steel in Translation. - 2017. - Issue. 8. - Vol. 47. - P. 576–578.

199. Umadevi, T. Influence of Iron Ore Fines Feed Size on Microstructure, Productivity and Quality of Iron Ore Sinter / T. Umadevi, A. Brahmacharyulu, A. K. Roy, P. C. Mahapatra, M. Prabhu, M. Ranjan // ISIJ International. - 2011. – Issue. 6. Vol. 51. - P. 922–929.

200. USGS Mineral Commodity Summaries 2020 / USGS, - 2020. 1–39 p.

201. Utkov, V. A. Increasing the strength of agglomerates and pellets with bauxite red Mud / V. A. Utkov, L. I. Leontiev // Stal'. - 2005. - Vol. 9. - P. 2–4.

202. Vereš, J. Application of Microwave energy in waste treatment / J. Vereš, M. Lovás, S. Hredzák, A. Zubrik, S. Dolinská, J. Skřínský // Inzynieria Mineralna. - 2017. - Issue. 1. - P. 39–44.

203. Vignes, A. Extractive metallurgy 1, basic thermodynamics and kinetics / A. Vignes // ISTE Ltd and John Wiley & Sons, Inc. United States. - 2013. - 1–39 p.

204. Wang, G. C. The utilization of slag in civil infrastructure construction / G. C. Wang // Elsevier Ltd, - 2016. - 442 c.

205. Wang, H. Application of wall and insulation materials on Green building: A review / H. Wang, P. C. Chiang, Cai Y., Li C., X. Wang, T. L. Chen, S. Wei, Q. Huang // Sustainability (Switzerland). - 2018. - Issue. 9. - Vol. 10. - P. 1-21.

206. Wang, M. Applications of red mud as an environmental remediation material: A review / M. Wang, X. Liu // Journal of Hazardous Materials. - 2020. - P. 124420.

207. Wang, Y. G. High-resolution electron microscopy of the twinning and intergrowth in $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{SO}_{16}$ and $\text{Ca}_3\text{SrAl}_6\text{SO}_{16}$ / Y. G. Wang, H. Q. Ye, K. H. Kuo, X. J. Feng, S. Z. Long, G. L. Lao // *Journal of Materials Science*. - 1991. - Vol. 26. - P. 6325–6330.
208. Wang, Y. Reductive kinetics of the reaction between a natural ilmenite and carbon / Y. Wang, Z. Yuan // *International Journal of Mineral Processing*. - 2006. - Issue. 3. - Vol. 81. - P. 133–140.
209. Wang, Z. Effect of Addition of Mill Scale on Sintering of Iron Ores / Z. Wang, D. Pinson, S. Chew, B. J. Monaghan, M. I. Pownceby, N. A. S. Webster, H. Rogers, G. Zhang // *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*. - 2016. - Issue. 5. - Vol. 47. - P. 2848–2860.
210. Webster, N. A. S. In situ X-ray Diffraction Investigation of the Formation Mechanisms of Silico-Ferrite of Calcium and Aluminium-I-type (SFCA-I-type) Complex Calcium Ferrites / N. A. S. Webster, M. I. Pownceby, I. C. Madsen // *ISIJ International*. - 2013. - Issue. 8. - Vol. 53. - P. 1334–1340.
211. Wesselsky, A. Synthesis of pure Portland cement phases / A. Wesselsky, O. M. Jensen // *Cement and Concrete Research*. - 2009. - Issue. 11. - Vol. 39. - P. 973–980.
212. Wu, C. S. Mineral phase and physical properties of red mud calcined at different temperatures / C. S. Wu, D. Y. Liu // *Journal of Nanomaterials*. - 2012. - Issue. 3. - Vol. 2012. - C. 1–6.
213. Xia, H. Y. Non-isothermal microwave leaching kinetics and absorption characteristics of primary titanium-rich materials / H. Y. Xia, J. H. Peng, H. Niu, M. Y. Huang, Z. Y. Zhang, Z. B. Zhang, M. Huang // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. - 2010. - Issue. 4 - Vol. 20. - C. 721–726.
214. Xiong, Z. Some thermodynamic properties of larnite ($\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$) constrained by high T/P experiment and/or theoretical simulation / Z. Xiong, X. Liu, S. R. Shieh, S. Wang, L. Chang, J. Tang, X. Hong, Z. Zhang, H. Wang // *American Mineralogist*. - 2016. - Issue. 2. Vol. 101. - P. 277–288.
215. Yamnova, N. A., Zubkova N. V., Eremin N. N., Zadov A. E., Gazeev V. M. Crystal structure of larnite $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ and specific features of polymorphic transitions in dicalcium orthosilicate / N. A. Yamnova, N. V. Zubkova, N. N. Eremin, A. E. Zadov, V. M. Gazeev // *Crystallography Reports*. - 2011. - Issue. 2. - Vol. 56. - P. 210–220.
216. Yang, Q. X. Briquette Smelting in Electric Arc Furnace to Recycle Wastes from Stainless Steel Production / Q. X. Yang, A. J. Xu, P. Xue, D. F. He, J. L. Li, B. Björkman // *Journal of Iron and Steel Research International*. - 2015. - Vol. 22. - P. 10–16.
217. Yang, W. Mathematical model of thermal processes in an iron ore sintering bed /

W. Yang, C. Ryu, S. Choi, E. Choi, D. W. Ri, W. Huh // *Metals and Materials International*. - 2004. - Issue. 5. - Vol. 10. - P. 493–500.

218. Yang, W. Combustion characteristics in an iron ore sintering bed—evaluation of fuel substitution / W. Yang, S. Choi, E. S. Choi, D. W. Ri, S. Kim // *Combustion and Flame*. - 2006. - Issue. 3. - Vol. 145. - P. 447–463.

219. Younes, H. H. A. Effect of grinding time on the agglomeration and reduction processes of mill scale to produce / H. H. A. Younes // Degree of M.Sc. in Mining and Metallurgical Engineering, - 2017. - 102 p.

220. Zakiyuddin, A. B. M., A Sintering of malaysian iron ore by using empty fruit bunch for iron making / A. B. M. Zakiyuddin // Master of Science Kulliyah of Engineering International Islamic University Malaysia, - 2018. - 44 p.

221. Zambrano, Arévalo A. M. Conceptual approach to thermal analysis and its main applications / A. M. Zambrano Arévalo, G. C. Castellar, W. Vallejo Lozada, I. Piñeres Ariza, J. S., Valencia Ríos, M. M. Cely Bautista // *Prospectiva*, - 2017. - Issue. 2. - Vol. 15. - P. 117–125.

222. Zhao, S. Isothermal Kinetics of Iron in Vacuum Carbothermal Reduction of Ilmenite Concentrate / S. Zhao, R. Huang, X. Lu, Q. Wu, Q. Wu, Zhang J. // *Journal of Vacuum Science and Technology*, - 2020. - Issue. 5. - Vol. 40. - P. 437–442.

223. Zhong, R. Reduction mechanism and kinetics of a low grade iron ore-coal composite pellets improved by sodium salt / R. Zhong, L. Yi, Z. Huang, X. Jiang, W. Cai // *ISIJ International*, - 2020. - Issue. 4. - Vol. 60. - P. 649–655.

224. Zhong, S. Reduction of iron ore with coal by microwave heating / S. Zhong, H. E. Geotzman, R. L. Bleifuss // *Minerals and Metallurgical Processing*, - 1996. - Issue. - 4 Vol. 13. - P. 174–178.

125. Zhou, X. Enhancing the Reduction of High-Aluminum Iron Ore by Synergistic Reducing with High-Manganese / X. Zhou, Y. Luo, T. Chen, D. Zhu // *metals*. - 2019. - Issue. 1 Vol. 9. - P. 1–12.

226. Zhu, D. qing Recovery of Iron From High-Iron Red Mud by Reduction Roasting With Adding Sodium Salt / Zhu D. qing, Chun T. jun, Pan J., He Z. // *Journal of Iron and Steel Research International*. - 2012. - Issue. 8. - Vol. 19. - P. 1–5.

227. Zinoveev, D. V. Global recycling experience of red mud – a review. Part i: pyrometallurgical methods / D. V. Zinoveev, P. I. Grudinskii, V. G. Dyubanov, L. V. Kovalenko, L. I. Leont'ev // *Izvestiya Ferrous Metallurgy*. - 2018. - Issue. 11. - Vol. 61. - P. 843–858.