

На правах рукописи

ЭЛДИБ АМР БАСЬЮНИ СААД



**КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА НИЗКОСОРТНОГО
АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ ЕГИПТА С
ПОЛУЧЕНИЕМ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ГЛИНОЗЁМА И
ПОПУТНОЙ ПРОДУКЦИИ**

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

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

Санкт-Петербург – 2021

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

Научный руководитель:

доктор технических наук, доцент

Бричкин Вячеслав Николаевич

Официальные оппоненты:

Шепелев Игорь Иннокентьевич

доктор технических наук, Общество с ограниченной ответственностью «Экологический инжиниринговый центр», директор;

Черкасова Маргарита Викторовна

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

Ведущая организация – Институт цветных металлов и материаловедения федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Сибирский федеральный университет», город Красноярск.

Защита состоится 23 июня 2021 г. в 12 час. 30 мин. на заседании диссертационного совета ГУ 212.224.03 Горного университета по адресу: 199106, г. Санкт-Петербург, 21-я линия, д.2, ауд. № 1171а.

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

Автореферат разослан 23 апреля 2021г

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
диссертационного совета

БОДУЭН
Анна Ярославовна

Актуальность работы. В связи с неуклонным ростом мирового объёма производства и потребления алюминия, и постепенным истощением традиционного бокситового сырья неизменно растёт интерес к вовлечению в производственную сферу алюмосиликатов природного и техногенного происхождения. Особый интерес это сырьё представляет для регионов и стран с ограниченными запасами высококачественных бокситов или с их полным отсутствием. В полной мере такую тенденцию подтверждает опыт Российской Федерации и ряда других государств, полноценно использующих технологии переработки низкокачественного (высококремнистого) алюминийсодержащего сырья и продолжающих их совершенствование. Характерным примером небокситового региона мира, нуждающегося в создании собственной сырьевой базы производства алюминия, является Арабская Республика Египет, располагающая мощностями для производства алюминия, но не имеющая собственного производства глинозёма и вынужденная его импортировать в значительных объёмах. В то же время Египет обладает значительными запасами каолина и является одним из крупнейших поставщиков обогащенного и необогащенного каолина на Ближнем Востоке и в Африке. Это создаёт принципиальную возможность использования данного ресурса в интересах производства глинозёма, но требует решения комплекса вопросов, обеспечивающих достижение высокой эффективности технологического процесса и его конкурентоспособности с учётом ограниченного мирового опыта производства глинозёма из каолина и аналогичных видов сырья.

Степень разработанности темы исследования. Значительный вклад в развитие технологии комплексной переработки небокситового сырья сделан российскими специалистами (учёными), в том числе: В. А. Мазелем, Л. П. Ни, В. Д. Пономаревым, В. С. Сажиним, М. Г. Манвеляном, М. Н. Смирновым, Н. И. Ереминым, В. М. Сизяковым, В. И. Захаровым, А. И. Лайнером и Ю. А. Лайнером, Г. З. Насыровым, и др. Не менее весомым является вклад творческих коллективов Всероссийского алюминиево-магниевого института (ВАМИ), Института металлургии им. А. А. Байкова (ИМЕТ РАН),

МИСИС, ИХТРЭМС КНЦ РАН, ИХТТ УрО РАН, Пикалевского глиноземного завода, Ачинского глинозёмного комбината и целого ряда других исследовательских и производственных организаций. Заметное место в этом ряду занимают исследования научной школы Горного университета, определившие пути дальнейшего повышения эффективности переработки нефелинового сырья и производства новых видов попутной продукции. В то же время ранее выполненные разработки по получению глинозёма из каолина способом спекания не получили существенного развития в последние десятилетия и для их адаптации к современному производственному комплексу нуждаются в заметном улучшении технологических показателей.

Диссертационная работа выполнена в рамках реализации проектной части государственного задания № 11.4098.2017/ПЧ от 01.01.2017, а также при поддержке Российского научного фонда по Соглашению № 18-19-00577 от 26.04.2018, что подтверждается ссылками на данные источники финансирования в публикациях автора по теме диссертации.

Цель работы: Повышение эффективности технологического процесса комплексной переработки каолиновых руд и концентратов с получением металлургического глинозёма и попутной продукции.

Идея работы: заключается в интенсификации процесса саморассыпания известняково-каолинового спёка за счёт активирующего воздействия углеродистых добавок в составе шихты, что в совокупности с выбором режима выщелачивания обеспечивает наилучшие условия для химического извлечения компонентов.

Основные задачи исследования:

- Анализ сырьевой базы низкосортного алюминиевого сырья Арабской Республики Египте и оценка возможности её переработки.
- Научное (физико-химическое) обоснование предполагаемых технических решений, включая исследование механизма фазовых превращений в процессе спекания и охлаждения спёка, в том числе при участии активирующих углеродистых добавок, а также

механизма формирования кристаллической структуры продуктов при выщелачивании спёка.

- Методическая проработка экспериментальных исследований, включая использование метода математического планирования и покоординатной оптимизации при установлении предпочтительного режима выщелачивания спёка.

- Экспериментальное определение закономерностей спекания, саморассыпания спёков и их выщелачивания с установлением показателей химического извлечения оксида алюминия и предпочтительных технологических режимов пирогидрометаллургического вскрытия каолинового сырья.

- Разработка принципиальной технологической схемы комплексной переработки каолиновых руд и концентратов, обеспечивающей достижение ресурсосберегающего эффекта и снижение углеродного следа технологического процесса.

Научная новизна:

1. Экспериментально установлено активирующее влияние углеродсодержащей добавки на показатели спекания известняково-каолиновой шихты и величину извлечения Al_2O_3 из полученных продуктов, что обеспечивает прирост извлечения Al_2O_3 до 14,5 % в зависимости от силикатного модуля сырья, природы и дозировки углеродистого материала при заданной температуре спекания (1250-1360°C), а достигнутый максимум извлечения оксида алюминия составляет 93,5 %

2. Показано, что положительное влияние углеродистой добавки связано с понижением метастабильной устойчивости белита к фазовому переходу $\beta-C_2S$ в $\gamma-C_2S$ и развитию эффекта саморассыпания спёка, сопровождающегося повышенной аморфизацией фаз и ростом химического извлечения оксида алюминия при выщелачивании спека. В то же время формирование термодинамически прочного и трудновскрываемого геленита и муллита с ростом дозировки углеродистой добавки снижает показатели извлечения, что объясняет наличие максимума извлечения в зависимости от содержания углеродистой добавки в шихте.

3. Установлено, что в исследованном диапазоне режимных показателей выщелачивания каолиновых спёков для концентрации содового раствора 120 ± 20 г/л, температуры выщелачивания $70 \pm 20^\circ\text{C}$, отношения Ж/Т в пульпе 5 ± 2 кг/кг и продолжительности процесса от 5 до 25 мин., извлечение оксида алюминия в раствор является сложной функцией указанных факторов и допускает его изменение от минимального значения 54,7 % до максимального 85,2 %, что говорит о высокой чувствительности процесса к условиям его осуществления и значимости всех переменных факторов.

Теоретическая и практическая значимость:

1. Научно обосновано активирующее влияние углеродсодержащей добавки в составе известняково-нефелиновой шихты на показатели химического извлечения Al_2O_3 , что позволило предложить состав шихты для производства глинозёма способом спекания, отличающийся тем, что шихта дополнительно содержит углеродсодержащую добавку в количестве от 0,5 до 4,0 % по отношению к сумме каолиновой руды и известняка. (№ заявки 2021104305).

2. Обоснован многостадийный механизм содового выщелачивания каолинового спека, а также показано многофакторное влияние режима выщелачивания на показатели извлечения оксида алюминия, что позволило предложить способ переработки спека, обеспечивающий максимальное извлечение Al_2O_3 в раствор.

3. Результаты диссертационной работы представляют интерес для разработки опытного технологического регламента и проведения предварительного технико-экономического обоснования получения глинозёма и попутной продукции (портландцемента) на основе переработки каолинового сырья Египта, а также применительно к минерально-сырьевому комплексу России и других заинтересованных сторон.

4. Научные и практические результаты могут быть использованы в учебном процессе с их включением в лекционные курсы и лабораторные практикумы при подготовке специалистов по

направлению «Металлургия» по дисциплинам «Металлургия легких металлов», «Специальный курс. Производство глинозема».

Методология и методы исследования.

В работе использованы теоретические и экспериментальные методы исследования, включая термодинамический и кинетический анализ систем и протекающих в них процессов, методы планирования экспериментов и математической статистики. Исследование технологических материалов и продуктов выполнялось с применением известных отраслевых методик, а также высокотехнологичных методов лазерного микроанализа частиц, рентгеновской дифрактометрии, рентгенофлуоресцентного и термического анализа, оптической и электронной микроскопии. При выполнении экспериментальных исследований применялось физическое моделирование технологических процессов и систем. На отдельных этапах обработки данных использованы стандартные и специализированные программные пакеты.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Введение в состав известняково-каолиновой шихты углеродистой добавки различной природы в количестве от 1 до 4% обеспечивает снижение температуры фазообразования и повышенное извлечение оксида алюминия на стадии содового выщелачивания спека, что объясняется её активирующим воздействием на механизм твёрдофазных взаимодействий, в том числе определяющих наилучшие условия для развития эффекта саморассыпания спека.

2. Максимальное извлечение оксида алюминия из каолинового спека достигается при концентрации содового раствора 80 г/л и его температуре 50°C, отношении Ж/Т = 4/1 и продолжительности процесса, составляющей 10 минут, что обеспечивает извлечение в раствор до 88-93 % оксида алюминия и получение шлама пригодного для производства портландцемента высоких сортов.

Степень достоверности результатов исследования обусловлена их соответствием известным тенденциям развития производства глинозема, ранее полученным результатам и разработкам, а также доказывается с позиций современной теории металлургических процессов и практики осуществления

аналогичных процессов, статистической значимостью факторов использованных в экспериментальных исследованиях, применением высокотехнологичных методов физико-химического анализа и обработки данных.

Апробация результатов. Основные положения и результаты работы докладывались на следующих семинарах и конференциях: XXV Конференция «Алюминий Сибири» и XXXVII конференция «ICSOBA», (Красноярск, 2019); XV Международный форум-конкурс студентов и молодых ученых «Актуальные проблемы недропользования», (СПГУ, Санкт-Петербург, 2019); XII Российско-Германская сырьевая конференция, (СПГУ, Санкт-Петербург, 2019); XVIII Всероссийской конференции-конкурса студентов и аспирантов «Актуальные проблемы недропользования», (СПГУ, Санкт-Петербург, 2020); XVI Международный форум-конкурс студентов и молодых ученых «Актуальные проблемы недропользования», (СПГУ, Санкт-Петербург, 2020) и Международный семинар «Нанопизика и Наноматериалы», (СПГУ, Санкт-Петербург, 2020).

Личный вклад автора заключается в постановке цели и задач диссертационного исследования; анализе сырьевой базы низкосортного алюминиевого сырья Арабской Республики Египта, физико-химическом обосновании предполагаемых технических решений, организации и проведении экспериментальных исследований, включая выбор и практическое применение методов математического планирования, выполнение оптимизационных исследований, обработку и обобщение полученных результатов, а также их апробацию и подготовку материалов к публикации.

Публикации по работе. Результаты диссертационной работы в достаточной степени освещены в 8 печатных работах, в том числе в 3 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 том числе 2 статьи, опубликованные в изданиях, входящих в МБДиСЦ СА(рt), Scopus и включенные в перечень ВАК, 3 публикации - в изданиях, входящих в международную базу

данных и систему цитирования Scopus. Зарегистрирована 1 заявка на получение патента.

Структура работы. Диссертация состоит из оглавления, введения, 5 глав с выводами по каждой из них, заключения, списка литературы, включающего 209 наименований. Диссертация изложена на 170 страницах машинописного текста, содержит 116 рисунков и 30 таблиц.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность и искреннюю признательность сотрудникам кафедры металлургии, сотрудникам факультета переработки минерального сырья и Центра Коллективного Пользования Горного Университета за внимание, содействие и поддержку на различных этапах выполнения диссертационной работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы работы, сформулированы цель, задачи работы и научная новизна, раскрыты теоретическая и практическая значимости исследования и изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен анализ проблем, связанных с обеспечением производства глинозёма и алюминия сырьевыми ресурсами. Показано, что для регионов с ограниченными запасами бокситов существенное значение приобретают высококремнистые виды сырья различной природы и происхождения. Выявлено, что применительно к условиям Арабской Республики Египет наиболее перспективным сырьем являются каолиновые руды добыча и переработка которых ведётся в промышленных масштабах.

Исходя из результатов проведенного анализа, в конце первой главы были сформулированы цель и основные задачи научного исследования.

Во второй главе представлено теоретическое обоснование выбранного способа переработки небокситового сырья с получением глинозёма и попутной продукции. Выполнен анализ физико-химических систем, имеющих значение на различных этапах производства глинозёма из каолиновых руд и концентратов способом спекания. Проведён анализ механизма твёрдофазных взаимодействий, протекающих в многофазных системах при

переработке каолина. Высказана гипотеза об активирующем воздействии углеродистых добавок на показатели извлечения оксида алюминия из каолинового сырья. В конце второй главы сформулированы выводы и определены задачи экспериментального исследования.

В третьей главе приведены материалы методологической и методической проработки экспериментальных исследований, определяющие принципиальную технологическую схему постановки лабораторных опытов, используемую приборную базу технологических и аналитических исследований, а также создание внутреннего стандарта на основные технологические операции вскрытия каолинового сырья. С использованием данного стандарта выполнено экспериментальное исследование механизма фазовых превращений в процессе спекания шихты и выщелачивания спёка, что позволило сформировать оригинальный взгляд на механизм и свойства новообразований, а также создать научно-методическую основу экспериментального исследования показателей и параметров технологического процесса.

В четвёртой главе приведены результаты экспериментального исследования активирующего влияния углеродистой добавки на параметры и показатели пирогидрометаллургического вскрытия каолиновой руды, а также оптимизационного исследования режима выщелачивания спёков, что обеспечило разработку соответствующих технических решений применительно к составу известняково-каолиновой шихты, режиму её спекания и условиям выщелачивания спёка.

В пятой главе дана характеристика принципиальной и аппаратно-технологической схемы, учитывающей изменения в составе шихты и условиях её переработки. Приведена технико-экономическая оценка влияния химического извлечения оксида алюминия на экономическую эффективность получения глинозёма из каолинового сырья.

ЗАЩИЩАЕМЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

1. Введение в состав известняково-каолиновой шихты углеродистой добавки различной природы в количестве от 1 до 4 % обеспечивает снижение температуры фазообразования и

повышенное извлечение оксида алюминия на стадии содового выщелачивания спека, что объясняется её активирующим воздействием на механизм твёрдофазных взаимодействий, в том числе определяющих наилучшие условия для развития эффекта саморассыпания спека.

При выполнении данного исследования была использована предварительно отработанная методика приготовления, спекания, охлаждения и выщелачивания спека, которая является в данной работе внутренним лабораторным стандартом. Ключевыми моментами использованной методики является измельчение всех компонентов шихты до крупности менее 74 мкм, усреднение и сухое прессование шихты при давлении 5 МПа, спекание с постоянной скоростью нагрева 10 град/мин до температуры изотермической выдержки продолжительностью 1 ч в диапазоне от 800 до 1360°C. Выщелачивание спеков выполняли в однотипных условиях с использованием реакторной системы параллельного синтеза Auto-Mate II (HEL, Великобритания). При этом применяли содовые растворы с концентрацией Na_2CO_3 120 г/л, которые вводили до достижения Ж:Т в пульпе 5:1, а сам процесс выщелачивания проводили при температуре 70°C в течение 15 мин. Состав известняково-каолиновой шихты готовили в расчете на формирование фазового состава спека, обеспечивающего максимальное извлечение оксида алюминия, при следующих молярных соотношениях компонентов в исходной шихте: $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2,0$; $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,8$ и $\text{CaO}/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1,0$. В качестве исходного сырья были использованы пробы каолина российских и египетских месторождений и известняка Пикалевского месторождения в Ленинградской области. В качестве углеродсодержащей добавки применялась проба древесного угля марки А по ГОСТ 7657-84 и обожжённых анодов Волховского алюминиевого завода по ТУ 1913-001-0020092-95. Выбор типа углеродистой добавки определялся опытом ранее выполненных исследований, использованием материалов, существенно отличающихся по своей природе и технологии производства, с целью максимального охвата спектра их свойств. В то же время отдавалось предпочтение хорошо известным и доступным материалам, обладающим низкой зольностью, что

исключало необходимость корректировки состава шиты по величине молярных отношений компонентов.

Химическое извлечение оксида алюминия в раствор ($\epsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3}$) оценивалось по результатам анализа твёрдых фаз, что позволяет выполнять расчёты по формуле (1).

$$\epsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3} = [m_{\text{сп}}(\text{Al}_{\text{сп}}) - m_{\text{ш}}(\text{Al}_{\text{ш}})]/m_{\text{сп}}(\text{Al}_{\text{сп}}), \quad (1)$$

где: $m_{\text{сп}}$ и $m_{\text{ш}}$ – соответственно масса пробы спека и шлама в результате её выщелачивания; $(\text{Al}_{\text{сп}})$ и $(\text{Al}_{\text{ш}})$ – соответственно результаты анализа пробы спека и шлама методом XRF на содержание алюминия.

Результаты рентгенофазового анализа и электронно-микроскопического исследования образцов спёков и шламов, полученных в температурном интервале изотермической выдержки шихты от 800 до 1400°C, приведены на рисунке 1 и 2, что позволяет обосновать роль ключевых химических взаимодействий в механизме формирования фазового состава спёка. При этом отмечается экстремальный характер величины извлечения оксида алюминия в раствор в зависимости от температуры спекания. Данная зависимость имеет объяснение с позиций развития двух противоположных тенденций, включающих рост содержания основной продукционной фазы (C_{12}A_7) и развитие процессов образования трудновскрываемых фаз геленита и муллита с ростом температуры, рисунок 3.

По материалам ТГА и ДСК-анализа известняково-каолиновой шихты с добавкой до 4 % активированного угля и без добавки показана заметная преобладание результатов. В то же время заслуживающим внимание является то, что с ростом содержания углеродистой добавки в интервале 0 - 4 % установлено снижение температуры разложения каолинита с 526 до 494,25°C и известняка с 844,43 до 811,00°C, рисунок 4.

Термодинамическим аспектом этого эффекта является зависимость вероятности протекания указанных процессов от парциального давления углекислого газа и паров воды, которые в присутствии углерода могут поддерживаться на более низком уровне. Это не исключает последующего проявления энергетического эффекта, вызванного генерацией тепловой энергии,

и улучшения условий теплопередачи вблизи поверхности твердых фаз за счет реакций окисления, которые способствуют росту температуры и соответственно скорости физико-химических процессов. При этом последний экзотермический максимум, зарегистрированный при 1144,91°C, достаточно хорошо совпадает с известной температурой 1160°C для фазового перехода низкотемпературной модификации $(\alpha)'_L\text{-C}_2\text{S}$ в высоко температурную $(\alpha)'_H\text{-C}_2\text{S}$, и не проявляется без углеродистой добавки.

Дополнительное понимание механизма активирующего воздействия углерода и температуры процесса возможно на основе рентгенофазового анализа вещественного состава спеков. Эти результаты позволяют установить, что продукты спекания при температуре 1250°C отличаются хорошо сформированной кристаллической структурой, в которой преобладает белит, геленит и остатки непрореагировавшего оксида кальция. При этом с увеличением дозировки углеродистой добавки степень совершенства кристаллической структуры растет, судя по интенсивности рефлексов. Напротив, при температуре изотермической выдержки 1360°C с ростом содержания углеродистой добавки степень окристаллизованности фаз заметно уменьшается, что делает доступным для идентификации практически только белит, формирующийся в результате фазового перехода $\beta\text{-C}_2\text{S}$ в $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ при температуре ниже 675°C. В результате этого превращения объем белита увеличивается на 10 %, что вызывает эффект саморассыпания спека, который может быть количественно оценен его продолжительностью, фракционным составом продуктов и температурой возникновения. В отсутствие углеродистой добавки этот эффект начинает возникать только при температуре изотермической выдержки выше 1300°C, а при ее введении эффект саморассыпания начинает проявляться уже при температуре 1250°C. Это позволяет говорить о существенном снижении метастабильной устойчивости $\beta\text{-C}_2\text{S}$ при участии углерода и интенсификацией связанного с этим эффекта саморассыпания спека, вызывающего увеличение доли морфологически свободных

алюминатов кальция по результатам электронной микроскопии обратного рассеяния (РЭМ и РСМА).

Количественную оценку эффекта саморассыпания спека выполняли по результатам определения фракционного состава и выхода отдельных фракций методом лазерного рассеяния, что полноценно дополняет сведения о его фазовых и структурных изменениях, рисунок 5. При этом прослеживается корреляция между увеличением выхода мелких фракций и ростом извлечения оксида алюминия, рисунки 6, 7 и 8. Например, спекание шихты при 1360°C с дозировкой 1 % древесного угля обеспечивает получение спека наименьшей крупности с содержанием 90 % частиц менее 21,6 мкм, чему соответствует максимум извлечения оксида алюминия на рисунке 6. С другой стороны спекание шихты при 1250°C позволяет достичь максимума извлечения при дозировке 2 % древесного угля с получением спека наименьшей крупности и содержанием 90 % частиц менее 23 мкм, рисунок 7. Аналогичные выводы можно сделать и по результатам анализа саморассыпания при использовании пробы обожженных анодов. При этом дозировка 3 % пробы обеспечивает получение спека наименьшей крупности с содержанием 90 % частиц менее 19,4 мкм, чему соответствует максимум извлечения оксида алюминия, составляющий 82,9 % при температуре спекания 1360°C, рисунок 8. Таким образом, интенсификация саморассыпания спека под влиянием углеродистой добавки является существенным фактором роста химического извлечения при переработке каолина способом спекания с известняком.

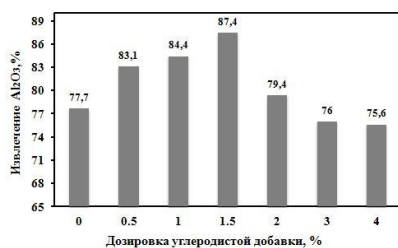


Рисунок 6 - Зависимость извлечения Al₂O₃ от дозировки древесного угля в шихту при температуре спекания 1360°C



Рисунок 7 - Зависимость извлечения Al₂O₃ от дозировки древесного угля в шихту при температуре спекания 1250°C.

2. Максимальное извлечение оксида алюминия из каолинового спека достигается при концентрации содового раствора 80 г/л и его температуре 50°C, отношении Ж/Т = 4/1 и продолжительности процесса, составляющей 10 минут, что обеспечивает извлечение в раствор до 88-93 % оксида алюминия и получение шлама пригодного для производства портландцемента высоких сортов.

На начальном этапе поиска предпочтительных условий выщелачивания каолинового спека исследование проводилось с использованием метода математического планирования эксперимента, включающем выбор технологически значимых факторов, их нулевого уровня и интервалов варьирования по результатам ранее выполненных исследований, в том числе: X_1 - концентрация содового раствора по содержанию Na_2CO_3 , $X_1 = 120 \pm 20$ г/л; X_2 - температура выщелачивания, $X_2 = 70 \pm 20^\circ\text{C}$; X_3 - отношение массы жидкого к массе твёрдого в пульпе (Ж/Т), $X_3 = 5 \pm 2$ кг/кг, а в качестве определяемого параметра выбрано извлечение оксида алюминия в раствор, таблица 1. Результаты реализации матрицы планирования подвергали статистической обработке с использованием программного продукта «Design Expert» (версия 7.1.5, STAT-EASE Inc., Миннеаполис, США). Это позволяет дать графическое представление об исследуемой многофакторной зависимости на примере одного из частных разрезов в пятимерном пространстве параметр - факторы и их проекции на двухмерное пространство, что позволяет установить форму изопараметрических линий с равной величиной извлечения оксида алюминия в зависимости от двух переменных факторов, рисунки 9 и 10.

В целом, анализ результатов показал невозможность их адекватного описания с помощью линейной математической модели, которой должна соответствовать плоскость в четырёхмерном пространстве без учёта временного фактора, что в полной мере демонстрируют поверхности отклика для постоянного времени процесса и постоянной величины одного из переменных факторов, таблица 1. С учётом ограничений, которые накладывают выбранные интервалы варьирования и линейная матрица планирования, для направленного выхода в область максимальных

показателей был использован метод покоординатной оптимизации с последовательным определением значений режимных показателей выщелачивания, обеспечивающих максимальное извлечение Al_2O_3 .

Таблица 1- Матрица планирования ПФЭ и показатели ее реализации

№ опыта	Факторы и их значения			Извлечение Al_2O_3 в раствор (%) для времени выщелачивания: 5, 15 и 25 мин		
	X_1	X_2	X_3	5 мин	15 мин	25 мин
1	140	90	7	58,3	69,2	65,3
2	140	90	3	56,4	76,6	74,3
3	140	50	7	77,5	77,0	62,2
4	140	50	3	75,2	77,4	54,7
5	100	90	7	75,8	73,1	76,3
6	100	90	3	74,1	72,7	72,9
7	100	50	7	66,6	73,4	79,5
8	100	50	3	74,3	68,8	77,5
9,10,11	120	70	5	74,2	77,7	73,8

С этой целью на первом этапе исследования уточнялась величина концентрации содового раствора в узком диапазоне значений от 50 до 90 г/л с шагом 10 г/л при постоянной температуре процесса 70°C и отношении жидкого к твёрдому в пульпе 5/1, для времени выщелачивания 15 минут. Затем выполнялась отработка предпочтительной концентрации твёрдого в пульпе в диапазоне Ж/Т от 3/1 до 6/1 с шагом в 1/1 кг/кг. На завершающем этапе определялась предпочтительная продолжительность процесса путём снятия кинетических кривых в интервале температур от 50 до 80°C с шагом 10°C для временного диапазона от 5 до 25 минут с шагом 5 минут, рисунок 11. Приведённые кривые в полной мере подтверждают сложный многостадийный механизм процесса выщелачивания, который может включать гидратацию и ступенчатый гидролиз алюмината кальция, каустификацию соды, растворение гидроксида алюминия каустической щёлочью, развитие вторичных взаимодействий при участии продуктов растворения $\gamma-2CaO \cdot SiO_2$ в том числе при изменении скорости первичных и вторичных взаимодействий, а также в условиях смены их лимитирующей стадии. Полученные результаты позволяют отдать предпочтение режиму, обеспечивающему получение не только высоких, но и стабильных во времени показателей, чему в наибольшей степени отвечает температура в 50°C для времени

процесса около 15 мин, что соответствует величине извлечения оксида алюминия от 85,20 % до 84,90 % для временного интервала от 10 до 20 мин.

Так как одним из известных преимуществ рассматриваемой технологии является получение малощелочного шлама, удовлетворяющего требованиям эффективной утилизации в производстве вяжущих материалов, то для этого был изучен его фазовый и химический состав, подтвердивший, что основными кристаллическими фазами шлама является белит (Ca_2SiO_4) и кальцит (CaCO_3), рисунок 12. При этом содержание суммы щелочных компонентов ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) в шламе не превышает 0,7 %, что удовлетворяет требованиям для получения высококачественного портландцемента.

Влияние силикатного модуля сырья ($v\text{SiO}_2/v\text{Al}_2\text{O}_3$) на извлечение Al_2O_3 изучалось применительно к вскрытию проб каолиновых руд различных месторождений для установленного режима выщелачивания спеков, таблица 2 (где п.п.п. - потерям при прокаливании). Это позволило установить, что с уменьшением силикатного модуля сырья с 2,78 до 2,36 извлечение Al_2O_3 растет с 85,2 % до 89,4 %, а при добавлении в шихту 1,5 % древесного угля эти показатели соответственно увеличиваются до 89,3 % и 93,5 %, что определяет экономическую эффективность разработанных технических решений, рисунок 13. Принципиальная технологическая схема переработки каолинового сырья с указанием основных материальных потоков на 1 тонну глинозёма приведена на рисунке 14.

Таблица 2 – Химический состав образцов каолиновых руд

Месторождение, марка каолина	Химический состав проб в пересчёте на оксиды, %						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	Сил. модуль	п.п.п.
Трошковское, Иркутская обл.	52,2	31,9	1,40	0,58	0,59	2,78	13,00
Боровичское Новгородская обл., БЛКПС1	55,19	34,74	2,80	4,27	0,39	2,36	12,60
Wadi Kalabsha (Египет)	48,69	31,17	2,21	3,90	0,26	2,65	12,47

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация представляет собой законченную научно - квалификационную работу, в которой предлагается новое решение актуальной научной задачи - повышение эффективности технологического процесса комплексной переработки каолиновых руд и концентратов с получением металлургического глинозёма и попутной продукции. По результатам выполнения диссертационной работы сделаны следующие выводы и рекомендации:

1. Экспериментально установлено активирующее влияние углеродсодержащей добавки на показатели спекания известняково-каолиновой шихты и извлечение Al_2O_3 из полученных продуктов, что обеспечивает его рост более 7 % при содержании углерода в шихте от 1,5 до 3,0 % в зависимости от природы углеродистого материала, удельный расход которого можно объяснить его химической активностью в отношении окислительных процессов.

2. Установлено, что извлечение оксида алюминия в зависимости от количества углеродистой добавки характеризуется наличием максимума независимо от ее природы и температуры процесса, что объясняется комплексным характером влияния углерода на состав, свойства и показатели переработки спека. При этом положительный эффект имеет ограничение в связи с формированием термодинамически прочного и трудновскрываемого геленита и муллита в процессе спекания.

3. Показано, что спекание шихты с добавкой углерода обеспечивает формирование плохо окристаллизованной структуры продуктов в результате пониженной метастабильной устойчивости белита к фазовому переходу $\beta-C_2S$ в $\gamma-C_2S$, который в этих условиях характеризуется увеличенным выходом мелких фракций спека и способствует росту химического извлечения оксида алюминия.

4. Извлечение оксида алюминия в раствор при содовом выщелачивании каолиновых спеков является сложной функцией режимных показателей и в технологически значимом интервале их варьирования изменяется в диапазоне от минимального значения

54,7 % до максимального 85,2 %, что говорит о высокой чувствительности процесса к условиям его осуществления и значимости всех переменных факторов.

5. Экспериментально установлена зависимость извлечения Al_2O_3 от величины силикатного модуля каолинового сырья, дополняющая известную закономерность для переработки щелочных алюмосиликатов и позволяющая при использовании установленного режима пиро-гидрометаллургического вскрытия извлечь в раствор от 89,3 до 93,5 % Al_2O_3 , что обеспечивает соответствующий рост эффективности технологического процесса.

6. Дальнейшая разработка темы будет связана с исследованием влияния добавки ряда химически активных материалов (карбоалюминатов кальция, гидрогранатовых шламов, химически осаждённого карбоната кальция и т.д.), которые могут оказать положительное влияние на повышение извлечения оксида алюминия из каолиновой руды и снижение температуры спекания. Обязательным этапом последующего развития данной тематики является регенерация и рециклинг известкового компонента в составе каолинового шлама, что обеспечивает снижение углеродного следа технологического процесса и экономически обоснованный объём производства портландцемента на тонну глинозёма.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях из Перечня ВАК:

1. Бричкин, В.Н. Карбонизация алюминатных растворов и ее использование для получения материалов высокой дисперсности / В.Н. Бричкин, В.В. Васильев, Д.В. Федосеев, А.Б. Элдиб // Вестник Иркутского Государственного Технического Университета, 2018. Том 22. № 6. С. 196-203.

2. Brichkin, V.N. State and development options for the raw material base of aluminum in non-bauxite regions / V.N. Brichkin, R.V.

Kurtenkov, A.B. Eldeeb, I.S. Bormotov // *Obogashchenie Rud*, 2019. No. 4. Pp. 31-37. МБДиСЦ СА(pt), Scopus.

3. Eldeeb, A.B. The activating effect of carbon during sintering the limestone-kaolin mixture / A.B. Eldeeb, V.N. Brichkin, V.G. Povarov, R.V. Kurtenkov // *Tsvetnye Metally*, 2020. No. 7. Pp. 18-25. МБДиСЦ СА(pt), Scopus.

Публикации в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования: Scopus

4. ElDeeb, A.B. Extraction of alumina from kaolin by a combination of pyro- and hydro-metallurgical processes / A.B. ElDeeb, V.N. Brichkin, R.V. Kurtenkov, I.S. Bormotov // *Applied Clay Science*, 2019. Vol. 172. Pp. 146-154.

5. ElDeeb, A.B. Solid state and phase transformation mechanism of kaolin sintered with limestone for alumina extraction / A.B. ElDeeb, V.N Brichkin, M. Bertau, Y.A. Savinova, R.V. Kurtenkov // *Applied Clay Science*, 2020. Vol. 196. No.105771.

6. Eldeeb, A.B. Factors affecting on the extraction of alumina from kaolin ore using lime-sinter process / A.B. Eldeeb, V.N. Brichkin, R.V. Kurtenkov, I.S. Bormotov // *Topical Issues of Rational Use of Natural Resources*, 2020. Vol. 2, Pp. 502-508.

Публикации в прочих изданиях:

7. ElDeeb, A.B. Effect of sintering temperature on the alumina extraction from kaolin / A.B ElDeeb, V.M. Sizyakov, V.N Brichkin, R.V. Kurtenkov // *Advances in Raw Material Industries for Sustainable Development Goals*, 2020. Pp. 136-145.

8. ElDeeb, A.B.S. Egyptian Aluminum containing ores and prospects For their use in the production of Aluminum / A.B.S. ElDeeb, V.N Brichkin // *International Journal of Scientific & Engineering Research*, 2018. Vol. 9. No. 5. Pp 722-731.

Патент:

9. Заявка на изобретение: 2021104305, 19.02.2021. Состав шихты для производства глинозёма способом спекания / Бричкин В.Н., Сизяков В. М., Новиков Н. А., Куртенков Р. В., Элдиб А.Б.

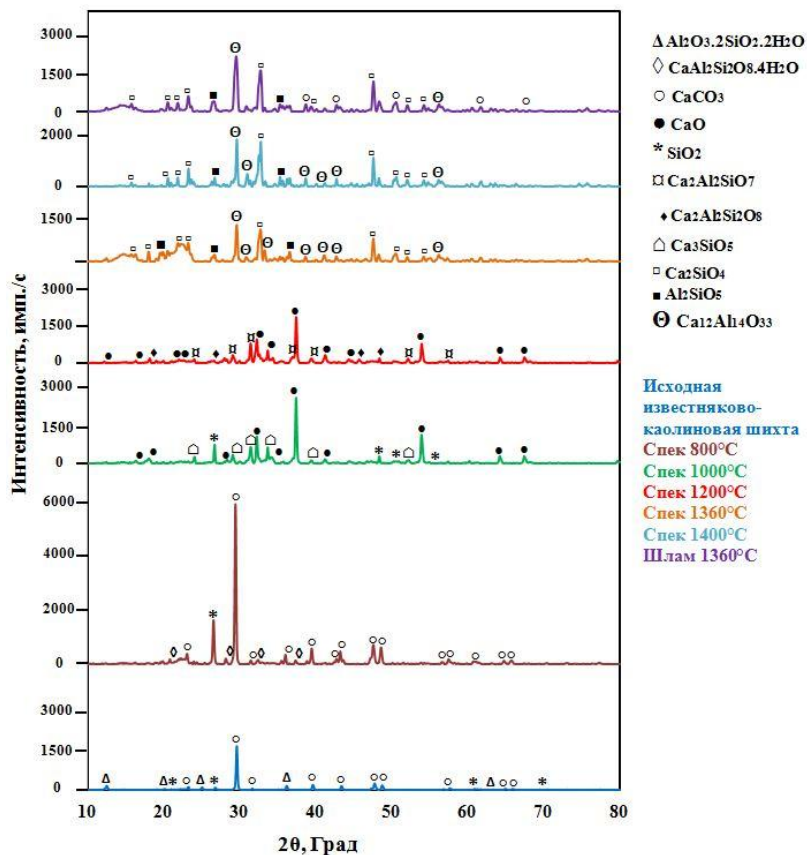


Рисунок 1 - Дифрактограммы исходной известняково-каолиновой шихты, спеков, полученных при различных температурах, и шлама после выщелачивания спека

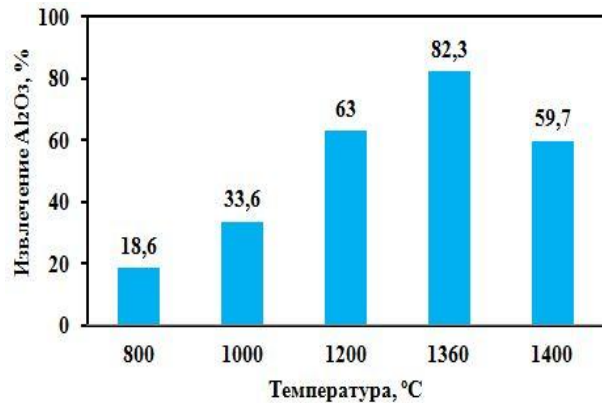


Рисунок 3 - Зависимость извлечения Al₂O₃ от температуры спекания

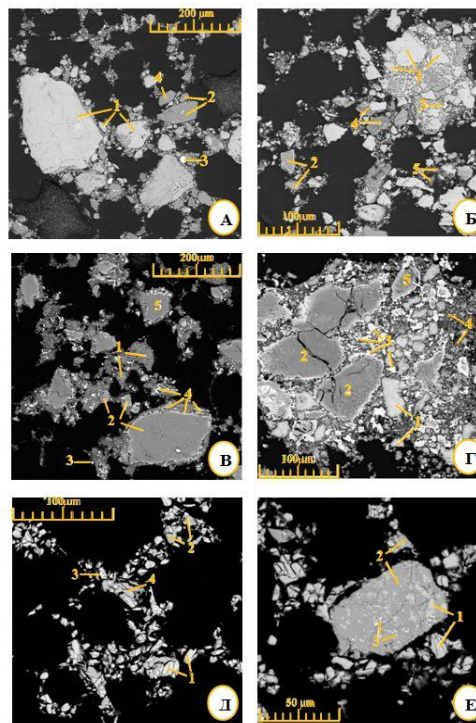


Рисунок 2 - Обратно рассеянные электронные изображения (BSE), показывающие микроструктурные характеристики: (А, В, Д) образцы спеков получены при температуре 800°C, 1000°C, 1360°C; (Б, Г, Е) образцы шламов, полученных из спека при температуре 800°C, 1000°C, 1360°C



Рисунок 8 - Зависимость извлечения Al₂O₃ от дозировки анодного угля в шихту при температуре спекания 1360°C

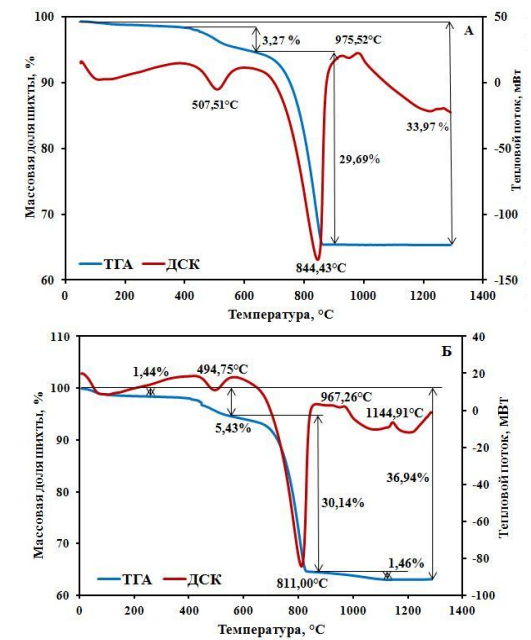


Рисунок 4 - Результаты совмещенного дифференциально-термического (ДСК) и термовесового (ТГА) анализа известняково-каолиновой шихты с добавлением различных количеств древесного угля: А) 0 % и Б) 4 %

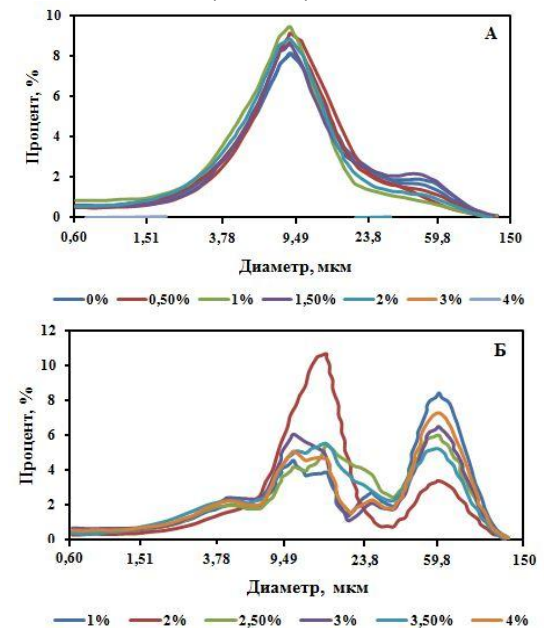


Рисунок 5 - Влияние дозировки древесного угля на гранулометрический состав спека при температуре изотермической выдержки: 1360°C (А); 1250°C (Б)

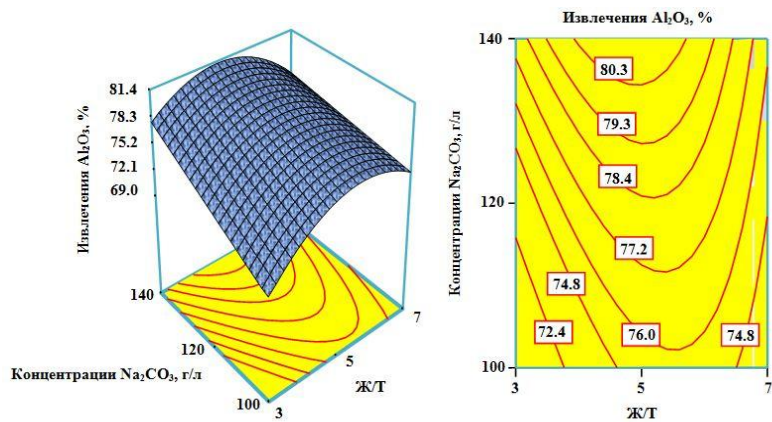


Рисунок 9 - Зависимость извлечения оксида алюминия от концентрации содового раствора и Ж/Т для времени выщелачивания 15 мин при температуре процесса 50°C

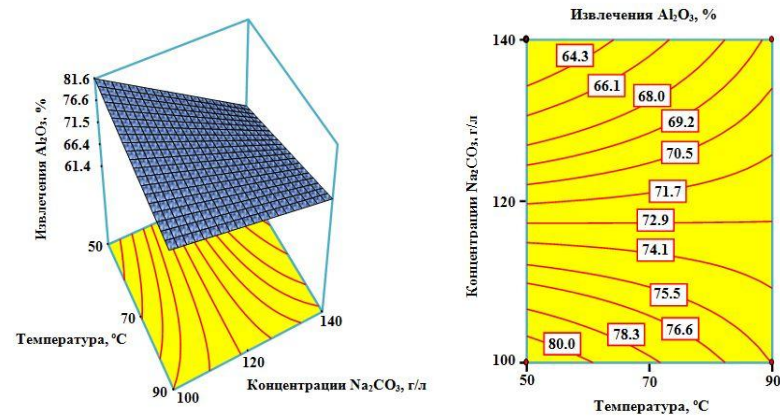


Рисунок 10 - Зависимость извлечения оксида алюминия от концентрации содового раствора и температуры процесса для времени выщелачивания 25 мин. при Ж/Т=7/1

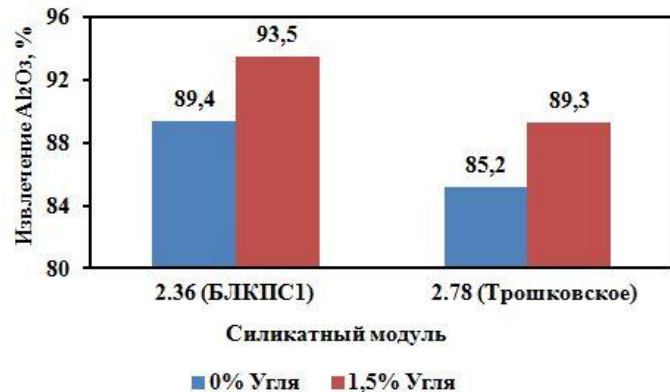


Рисунок 13 – Зависимость химического извлечения Al_2O_3 из спеков от силикатного модуля в каолиновой руде с добавлением древесного угля и его спекания при 1360°C

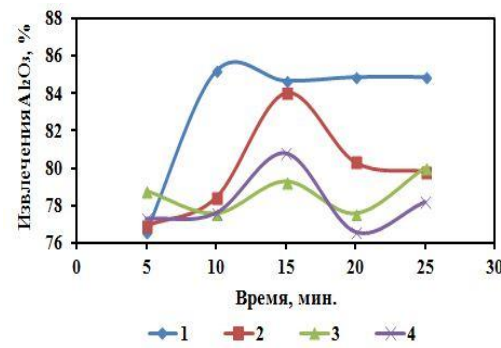


Рисунок 11 - Кинетика извлечения оксида алюминия из спека при температуре процесса: 1 – 50; 2 – 60; 3 – 70; 4 – 80°C

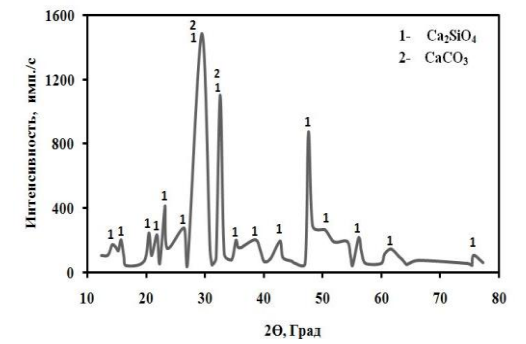


Рисунок 12 - Рентгенограмма каолинового шлама, полученного в оптимизированных условиях выщелачивания спека

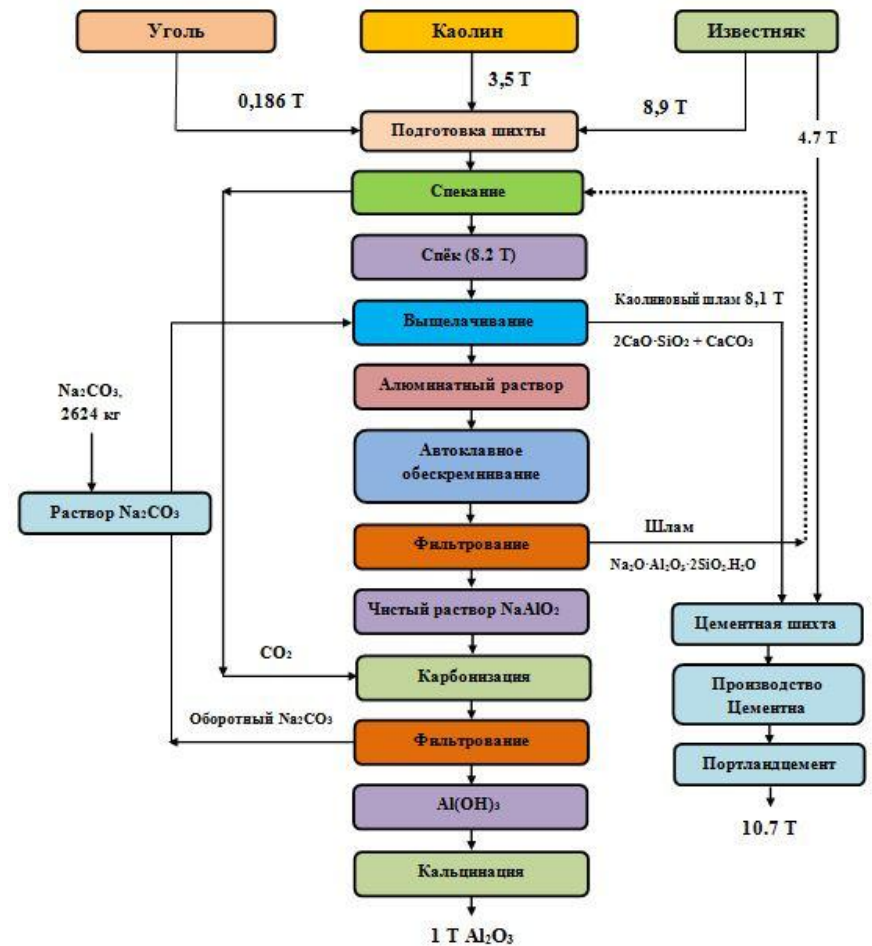


Рисунок 14 – Принципиальная технологическая схема переработки каолинового сырья с указанием основных материальных потоков на 1 тонну глинозёма