

На правах рукописи



ЛОГИНОВА Ирина Викторовна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ КОМПЛЕКСНОЙ
ПЕРЕРАБОТКИ БОКСИТОВОГО СЫРЬЯ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ
ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ**

05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора технических наук

Екатеринбург – 2016

Работа выполнена на кафедре металлургии тяжелых цветных металлов ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»

Официальные оппоненты: **Сизяков Виктор Михайлович**, доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВПО «Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», г. Санкт-Петербург, профессор кафедры металлургии;

Поляков Петр Васильевич, доктор химических наук, профессор, ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, профессор-консультант кафедры металлургии цветных металлов;

Яценко Сергей Павлович, доктор химических наук, профессор, ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, главный научный сотрудник лаборатории химии гетерогенных процессов

Ведущая организация: ФГБУН Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург

Защита диссертации состоится «24» июня 2016 г. в 15:00 ч на заседании диссертационного совета Д 212.285.05 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?d=51&rid=255293>

Автореферат разослан « ____ » _____ 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Сулицин Андрей Владимирович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

В диссертации обобщены выполненные автором в 1997–2014 годах исследования в области производства глинозема, усовершенствования существующих технологических процессов, а также результаты разработок, позволяющих существенно повысить комплексность переработки глиноземсодержащего сырья.

Актуальность. Особенностью производства глинозема в России, в частности на уральских алюминиевых заводах, является использование в качестве сырья как высококачественных, так и низкокачественных бокситов СУБРа. В условиях Урала себестоимость бокситов достаточно велика, что обусловлено шахтным способом их добычи. Отсутствие высококачественных бокситов на территории России, а также высокая стоимость энергоносителей указывают на необходимость разработки новых технологий и усовершенствование существующих процессов переработки бокситов на глинозем. В начале XXI века введен в промышленную эксплуатацию ряд месторождений бокситов Среднего Тимана, которые по своим технологическим характеристикам являются сырьем относительно невысокого качества. Применение на наших глиноземных заводах данных бокситов, добываемых открытым способом, несколько снижает себестоимость выпускаемой продукции. В связи с этим для достижения конкурентоспособности производства в отношении получения глинозема из более дешевого сырья, добываемого открытым способом, необходимо добиваться снижения издержек на стадии переработки боксита на глинозем в существующем технологическом цикле глиноземных заводов Урала, выпускающих в настоящий момент для алюминиевых заводов более 75 % глинозема, получаемого в России. Анализ современного состояния производства глинозема свидетельствует об актуальности создания новых высокоэффективных технологий переработки бокситового сырья и поиска решений наиболее актуального вопроса комплексной его переработки.

Степень разработанности темы исследования. Многочисленные исследования в области технологий комплексной переработки бокситового сырья, теории строения щелочно-алюминатных растворов нашли свое отражение в трудах отечественных и зарубежных ученых. В то же время ряд вопросов нуждается в дальнейшем детальном изучении. Необходима разработка физико-химических основ новых технологий комплексной переработки бокситового сырья в концентрированных щелочных средах с целью упростить аппаратно-технологическую схему параллельного варианта комбинированного способа Байер-спекания. Выявленные закономерности позволяют приступить к разработке теоретических основ нового направления переработки бокситового сырья с применением способа низкотемпературного спекания в присутствии активной щелочи оборотного щелочно-алюминатного раствора, что позволит получать высокожелезистые красные шламы с низким содержанием щелочи в них и повышенным содержанием редкоземельных элементов (РЗЭ) и титана. Впервые может появиться реальная возможность

выделения из них до 80 % РЗЭ, скандия и иттрия с получением высокожелезистого сырья для черной металлургии. Это позволит решить одну из серьезных экологических проблем в мировой практике глиноземного производства – переработку и хранение красных шламов, которые остаются до сих пор техногенными отходами – постоянными спутниками глиноземных заводов. Дополнительным объектом исследования может также служить разложение пересыщенных щелочно-алюминатных растворов в присутствии различных солей алюминия, что позволит существенно сократить время декомпозиции с получением глинозема различной морфологии, в том числе ультрадисперсного гидроксида алюминия. Результаты данной диссертационной работы направлены на создание эффективных технологий, позволяющих снизить энергетические затраты производства, себестоимость выпускаемого глинозема, расширить ассортимент выпускаемой продукции за счет комплексности переработки бокситового сырья с одновременным решением серьезных экологических проблем, связанных с хранением красных шламов.

Цель и задачи. Целью диссертационной работы является научное обоснование и разработка технических решений, обеспечивающих совершенствование способа переработки бокситового сырья по существующей технологии, применяемой на уральских глиноземных заводах, а также разработка нового направления комплексной переработки бокситов в целях создания научно обоснованных рекомендаций по снижению негативного воздействия техногенных отходов на окружающую среду с получением высококачественных концентратов для металлургии черных, цветных и редких металлов.

Достижение поставленной цели потребовало решения основных задач, имеющих методическую, теоретическую и практическую значимость:

- провести анализ существующей и предлагаемой технологии выщелачивания спеков 2- и 3-компонентных шихт концентрированными щелочно-алюминатными растворами с изучением физико-химических свойств полученных продуктов; подтвердить метастабильное состояние кремнезема в низкомолекулярных концентрированных щелочно-алюминатных растворах на примере спеков двухкомпонентной шихты бокситов СТБР;

- изучить кинетику выщелачивания нового вида бокситового сырья – Средне-Тиманских бокситов, описать математическую модель данного процесса и выбрать оптимальные параметры;

- провести проверку технологии совместного автоклавного выщелачивания данных бокситов и спеков в ветви гидрохимии в лабораторных, а в дальнейшем и промышленных масштабах и изучить физико-химические свойства полученных шламов;

- показать принципиальную возможность получения железа, различных видов цементов и концентрата РЗЭ их отходов глиноземного производства, горнодобывающей промышленности и отходов черной металлургии;

- рассмотреть на основе теоретических и экспериментальных исследований новое направление переработки бокситового сырья, альтернативное способу Байера – низкотемпературное спекание в присутствии

каустической щелочи, приводящее в дальнейшем к снижению потерь полезных компонентов (глинозема и щелочи) с отвальными красными шламами;

– разработать технологию комплексной переработки полученных красных шламов на основе их гидрометаллургической обработки с получением кондиционных товарных продуктов для черной металлургии, металлургии редких и тугоплавких металлов;

– разработать технологию получения оксида алюминия новой структуры в виде товарного глинозема и различных видов ультрадисперсного неметаллургического гидроксида алюминия и глинозема.

Научная новизна работы определяется следующей совокупностью впервые полученных результатов исследований:

– обоснована и экспериментально показана возможность выщелачивания спеков двухкомпонентных шихт бокситов Среднего Тимана концентрированными щелочно-алюминатными растворами. Подтверждены механизм удержания кремнезема длительное время в метастабильной области, а также правильность предложенного математического описания границ равновесного, метастабильного и лабильного состояния кремнезема в алюминатных растворах;

– теоретически обосновано и экспериментально доказано, что при совместном выщелачивании новых видов бокситов Средне-Тиманского месторождения и спеков в автоклавных батареях ветви гидрохимии происходит образование соединений типа алюможелезистых гидрогранатов, что позволяет снизить потери полезных компонентов с красным шламом и значительно упростить аппаратно-технологическую схему процесса. Впервые, применительно к данной технологии, показана возможность декарбонизации известняка не в обжиговых печах в присутствии коксика, а в печах спекания при получении спека двухкомпонентной шихты;

– обоснована и экспериментально установлена возможность переработки красных шламов, забалансовых бокситов и колошниковых шламов с получением железа, глиноземистого цемента и концентрата РЗЭ;

– получены кинетические данные процесса выщелачивания бокситов Средне-Тиманского месторождения в различных температурных режимах и концентрациях оборотного раствора. С применением методов математической обработки данных установлены оптимальные технологические параметры процесса;

– впервые изучен механизм низкотемпературного спекания бокситового сырья со щелочью, термодинамическими расчетами обоснована вероятность прохождения твердофазных реакций образования алюмината, феррита и силиката натрия, изучена кинетика образования алюмината натрия в определенном промежутке температур, подтверждающая протекание твердофазных реакций в диффузионном режиме;

– с использованием ранее выведенных зависимостей удержания кремнезема в растворе в метастабильной области, после выщелачивания данных спеков водой, получен красный шлак с повышенным содержанием в нем железа, редкоземельных элементов, а также скандия, иттрия и титана;

– установлено, что при дальнейшей обработке шлама слабокислыми растворами серной кислоты при $\text{pH}=2,5\dots3,5$ удается выделить в раствор до 80 % РЗЭ, скандия и иттрия, последующая нейтрализация раствора позволила получить скандиевый концентрат совместно с РЗЭ, пригодный в дальнейшем для выделения из него по существующим технологиям скандия и сопутствующих ему РЗЭ по отдельности;

– впервые выявлено резкое повышение магнитных свойств данных шламов, показано, что в структуре шлама появилось новое химическое соединение в виде маггемита – $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$, определена взаимосвязь между температурой спекания и магнитными свойствами получаемых красных шламов;

– установлена возможность при проведении процесса декомпозиции щелочно-алюминатных растворов, в присутствии модификаторов изменять морфологию гидроксида алюминия от крупнокристаллического (с развитой удельной поверхностью) до ультрамелкодисперсного материала (на уровне нанопродукта).

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты экспериментальных исследований выщелачивания бокситовых спеков двух и трехкомпонентных шихт концентрированными щелочно-алюминатными растворами, подтверждающие вероятность образования новых соединений в красном шламе типа алюможелезистых гидрогранатов, а также данные, полученные после выщелачивания спеков СТБР, которые подтверждают способность раствора удерживать продолжительное время кремнезем в установленных ранее и математически описанных границах метастабильного его состояния, в концентрированных низкомодульных алюминатных растворах при $T=70\dots95$ °С.

2. Результаты исследований, приводящие к упрощению существующей на уральских глиноземных заводах аппаратурно-технологической схемы производства глинозема методом Байер-спекание (параллельного варианта) на основе совместного выщелачивания бокситов и спеков в обратном щелочно-алюминатном растворе ветви Байера, непосредственно в автоклавных батареях с изучением физико-химических свойств красных шламов. Изучение вопроса декарбонизации известняка не в обжиговых печах в присутствии коксика, а непосредственно в печах спекания при спекании двухкомпонентной шихты с привязкой к предлагаемой технологии.

3. Совокупность воздействия физико-химических факторов (температуры, продолжительности, концентрации раствора) на процесс выщелачивания нового вида бокситового сырья – Средне-Тиманских бокситов с описанием математической модели данного процесса и выбором оптимальных технологических параметров.

4. Реализация технического решения переработки бокситового сырья СТБР, альтернативного способу Байера, на основе низкотемпературного спекания бокситов с каустической щелочью обратного раствора и получения в

дальнейшем малощелочного, высокожелезистого красного шлама, обладающего магнитными свойствами.

5. Комплексная переработка высокожелезистых красных шламов с предварительным извлечением из них до 80 % скандия, иттрия и лантаноидов с получением высокожелезистого, низко щелочного сырья, пригодного для черной металлургии и концентрата РЗЭ, пригодного для металлургии редких металлов с возможностью выделением каждого элемента индивидуально по известным технологиям.

6. Особенности механизма разложения щелочно-алюминатных растворов в присутствии модификаторов с получением неметаллургического гидроксида алюминия, приближающегося по гранулометрическому составу к нанопродукту, а также возможность получения металлургического глинозема.

Практическая значимость работы заключается в следующем:

– разработана и апробирована в промышленном масштабе принципиально новая технологическая схема совместного выщелачивания бокситов и спеков, которая может успешно применяться на глиноземных заводах Урала;

– обоснована технология безавтоклавного вскрытия бокситов Среднего Тимана с возможностью внедрения ее на Ухтинском глиноземном заводе. В последнем случае появляется возможность комплексной переработки бокситового сырья, а также решение одной из основных экологических проблем глиноземного производства – ликвидации шламохранилищ, постоянных спутников всех глиноземных заводов в мире. Полученные данные могут быть использованы в дальнейшем при переработке других видов глиноземсодержащего сырья;

– разработана технология, обеспечивающая извлечение из бокситов алюминия в виде глинозема, высокожелезистого концентрата для черной металлургии, концентрата РЗЭ группы лантаноидов, иттрия и скандия, с организацией замкнутых по растворам технологических циклов с минимальными затратами;

– предложены технологии получения оксида алюминия новой структуры в виде товарного глинозема и различных видов ультрадисперсного «неметаллургического» глинозема, используемого в различных отраслях производства для нужд нефтехимических и газоперерабатывающих комплексов;

– результаты исследований могут быть использованы для подготовки данных технико-экономической оценки производства глинозема из бокситов Среднего Тимана и усовершенствования существующей технологии производства глинозема на Уральских заводах. Ожидаемый экономический эффект только от внедрения технологии совместного выщелачивания бокситов и спеков составляет 778 руб/т продукции в год, а от внедрения новой технологии безавтоклавного вскрытия бокситового сырья с получением концентрата РЗЭ – 144 млн. руб. со сроком окупаемости 5 лет.

Методология и методы исследований. В работе были использованы современные химические и физико-химические методы анализа. При проведении экспериментов применяли современное и апробированное

оборудование. Экспериментальные исследования проводились в лабораторном, укрупненно-лабораторном, опытно-заводском и промышленном масштабах. В ходе научно-исследовательских работ использовались математические методы планирования эксперимента, аналитической и графоаналитической обработки полученных данных. Термодинамические расчеты изменения свободной энергии Гиббса реакций рассчитывались с применением программ «HSCChemistry 6.12». При изучении химизма реакции, химического и фазового состава исходных и получаемых продуктов были использованы методы атомно-эмиссионного, атомно-адсорбционного, кристаллооптического анализа, рентгенофазовый анализ выполнен на дифрактометре «Stadi-P», ИК-спектры получены на ИК -спектрометре «Spectrum One» фирмы Perkin Elmer (400-4000 см⁻¹), дифференциально-термическим методом анализа. Характеристики твердых материалов изучались с помощью методов оптической и электронной микроскопии. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) проводилась на электронном растровом микроскопе фирмы Tesla BS-301, удельная поверхность порошков изучалась с применением метода газовой десорбции. Содержание металлов менее 0,01 г/дм³ определяли с помощью масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на оборудовании «ELAN 9000» фирмы Perkin Elmer-503.

Реализация (внедрение) результатов работы. По результатам диссертационной работы были проведены промышленные испытания на Богословском алюминиевом заводе с передачей материалов предлагаемой технологии для внедрения на глиноземных заводах Урала. В настоящий момент на Богословском алюминиевом заводе монтируется схема укрупненных промышленных испытаний совместного выщелачивания бокситов и спеков.

Полученные научные, теоретические и технологические результаты работы используются для чтения лекций, проведения лабораторных и практических занятий при организации учебного процесса подготовки высококвалифицированных специалистов по специальности «Металлургия цветных металлов», а также при подготовке магистрантов по направлению «Металлургия» и аспирантов по специальности 05.16.02 «Металлургия черных, цветных и редких металлов».

Под научным руководством автора подготовлены и защищены 3 кандидатских и 5 магистерских диссертаций.

Достоверность результатов обеспечивается использованием сертификационного оборудования, современных средств и методик проведения исследований, достоверных и аттестованных методик выполнения измерений. Теоретические предположения, положенные в основу экспериментальных исследований, доказываются полученными опытными данными. Научные выводы подтверждаются воспроизводимостью результатов лабораторных и промышленных испытаний, положительными результатами промышленной апробации разработанной технологии.

Личный вклад автора в работу. Диссертация является итогом двадцатилетней работы автора по тематике, связанной с проблемой комплексной переработки бокситового сырья и усовершенствованием

существующих технологических процессов производства глинозема. Автор диссертации непосредственно осуществлял постановку задач исследований, планирование и проведение экспериментальных исследований, разработку методик экспериментов, проведение измерений, интерпретацию полученных результатов, научное обоснование, выбор и разработку средств измерения и методик их применения, подготовку материалов к публикации и их апробации, непосредственно участвовал в проведении укрупненно-лабораторных, опытно-промышленных и промышленных испытаний предлагаемых технологий. Все разработки выполнены под непосредственным руководством и при участии соискателя.

Апробация работы. Основные результаты, включенные в диссертацию, докладывались на конференциях различного уровня – от региональных до международных, в том числе: Международная научно-техническая конференция «Металлургия легких и тугоплавких металлов» (Екатеринбург, УГТУ-УПИ, 1998); 3-я Международная конференция (Санкт-Петербург, Аватера, 2000); Международный конгресс «300 лет Уральской металлургии» (Каменск-Уральский, РУСАЛ, 2001); XV Международный симпозиум ICSOBA-2004 «Алюминиевая промышленность в мировой экономике: проблемы и перспективы развития» (Санкт-Петербург, 2004); XI Международная конференция «Алюминий Сибири-2005» (Красноярск, 2005, 2008); конференция, посвященная 80-летию со дня рождения ак. А.Н. Барабошкина «Современные аспекты электрокристаллизации металлов (Екатеринбург, УрО РАН, 2005); I-XI научно-технические конференции «Алюминий-Урала» (Краснотурьинск, БАЗ-СУАЛ, 1996-2006); X юбилейные высшие Российские алюминиевые курсы (Красноярск: Сибирский федеральный университет, Институт цветных металлов и золота, 2007); Международная научно-техническая конференция «Металлургия легких и тугоплавких металлов» (Екатеринбург, УГТУ-УПИ, 2008); Международная научно-практическая конференция «Металлургия цветных металлов. Проблемы и перспективы» (Москва, МИСиС, 2009); Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Проблемы экологии и рационального природопользования стран АТЭС и пути их решения» (Москва, МИСиС, 2010); Международная научно-техническая конференция молодых ученых и специалистов «Актуальные вопросы металлургии цветных металлов» (Красноярск: СФУ, 2011); IX Всероссийская научно-техническая конференция «Приоритетные направления развития науки и технологии» (Тула, Инновационные технологии, 2011); Международная научно-техническая конференция молодых ученых и специалистов «Актуальные вопросы металлургии цветных металлов» (Красноярск, СФУ, 2011); I, II, III, IV Международная интерактивная научно-практическая конференция «Инновации в материаловедении и металлургии» (Екатеринбург, УрФУ, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015).

Публикации. Основные результаты диссертационной работы полностью представлены в 39 работах, в их числе 12 статей, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, из них 3 статьи

вошли в международные индексируемые базы SCOPUS и Web of Science; 9 патентов РФ на изобретения; опубликовано 15 статей в отечественных журналах, сборниках докладов на научно-технических семинарах и конференциях; 3 учебных пособия, 2 из них с грифом УМО.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения и 7 приложений, изложенных на 325 страницах машинописного текста, содержит 114 рисунков и 51 таблицу; список литературы из 300 наименований, из них 65 иностранных.

Автор выражает особую благодарность д-р хим. наук Лебедеву Владимиру Александровичу, коллективу Института материаловедения и металлургии и кафедре металлургии легких металлов (в настоящий момент металлургии тяжелых цветных металлов) за поддержку и создание условий, благоприятных для успешной работы над диссертацией.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования, анализируется предмет исследования, теоретическая значимость и прикладная ценность полученных результатов, а также основные положения, выносимые на защиту. Приводятся сведения об апробации работы, достоверности полученных результатов, личном вкладе автора, структуре диссертации, а также о теоретической и практической значимости.

В первой главе приведен анализ состояния и перспективы производства глинозема на наших заводах и за рубежом, рассмотрены известные способы комплексной переработки существующих красных шламов в целях выделения из них полезных компонентов, в том числе и РЗЭ, внимание акцентируется на экологической опасности хранения данного техногенного отхода на шламовых полях – постоянных спутников всех глиноземных заводов. Представляется актуальным и своевременным организация выпуска новых товарных продуктов на существующих глиноземных заводах в целях увеличения их ассортимента.

Во второй главе описаны выбранные объекты исследования в виде спеков 2- и 3-компонентных шихт и показаны закономерности их выщелачивания концентрированными щелочно-алюминатными растворами в нестандартных условиях, показано образование железистых гидрогранатов при высокотемпературной обработке спеков на новом виде сырья – Средне-Тиманских бокситах. Подтверждена возможность удержания кремнезема в метастабильном состоянии с выделением из него в дальнейшем, при операции обескремнивания гидроалюмосиликата натрия (ГАСН) типа цеолита, установлены и подтверждены зоны равновесного, метастабильного и лабильного состояния кремнезема в концентрированных щелочно-алюминатных растворах. Разработана технология переработки спеков 2-компонентных шихт на основе выведенных закономерностей.

В третьей главе изучена кинетика выщелачивания нового вида бокситового сырья – Средне-Тиманских бокситов. С применением метода математической обработки полученных результатов были установлены оптимальные параметры данного процесса, позволяющие проводить операцию

выщелачивания при прочих равных условиях в обратном растворе с концентрацией $\text{Na}_2\text{O} = 214,0 \text{ г/дм}^3$. Разработана усовершенствованная технологическая схема комбинированного способа Байер-спекания (параллельный вариант) на основе совместного выщелачивания бокситов и спеков в ветви гидрохимии, опробованная на Средне-Тиманских бокситах. С использованием данной технологии в производстве показана возможность проводить декарбонизацию известняка, применяемого в настоящий момент на заводе для получения извести, в печах спекания.

В четвертой главе показаны результаты физико-химических исследований, полученных по предлагаемой технологии красных шламов, рассмотрена принципиальная возможность переработки существующих красных шламов, отобранных со старых шламовых полей, совместно с забалансовыми бокситами и отходами черной металлургии с получением полезных продуктов в виде концентратов РЗЭ, чугуна и глиноземистого цемента.

В пятой главе изложено научно-техническое обоснование нового направления комплексной переработки бокситового сырья на основе низкотемпературного спекания его со щелочью обратного раствора ветви Байера. Описан термодинамический анализ прохождения данных реакций. Показана возможность получения высокожелезистого красного шлама при выщелачивании полученных спеков водой и в дальнейшем извлечения из него до 80 % лантаноидов, скандия и иттрия перед отправкой шлама на получение из него природолегированного чугуна и шлака с повышенным содержанием титана. Установлено резкое изменение магнитных свойств соединений железа в данном шламе в результате появления в нем новых соединений типа акагениита и маггемита. Предложена технологическая схема комплексной переработки Средне-Тиманских бокситов с получением товарных продуктов для металлургии черных, цветных и редких металлов.

В шестой главе изучена возможность получения гидроксидов алюминия с развитой удельной поверхностью, пригодного в дальнейшем для получения крупнокристаллического глинозема, а также получение ультрадисперсного гидроксида, приближающегося к нанокристаллам в присутствии ряда модификаторов. Предпринята попытка объяснить данное явление на основе интеркаляционного внедрения солей алюминия в кристаллическую решетку гиббсита.

В заключении изложены основные научные и практические результаты работы.

Основные защищаемые положения

Положение 1. *Результаты экспериментальных исследований выщелачивания бокситовых спеков 2- и 3-компонентных шихт концентрированными щелочно-алюминатными растворами, подтверждающие вероятность образования новых соединений в красном шламе типа алюможелезистых гидрогранатов, а также данные, полученные после выщелачивания спеков СТБР, которые подтверждают способность раствора удерживать продолжительное*

время кремнезем в установленных ранее и математически описанных границах метастабильного его состояния в концентрированных низкомолекулярных алюминатных растворах при $T = 70...95\text{ }^{\circ}\text{C}$. Основными составляющими бокситовых спеков являются алюминат натрия NaAlO_2 , феррит натрия NaFeO_2 , Na_2SiO_4 , а также двухкальциевый силикат 2CaOSiO_2 . В процессе растворения спеков, наряду с растворением глинозема и щелочи происходит переход в раствор кремнезема. Таким образом, при получении высококачественного спека и дальнейшем его выщелачивании основные потери глинозема и щелочи происходят в результате протекания вторичных реакций. Были проведены исследования по выщелачиванию спеков в жестких технологических условиях. Графическое изображение извлечения глинозема из спеков 2-компонентной шихты следующего химического состава, мас. %: $\text{Al}_2\text{O}_3 = 35,05$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 14,13$; $\text{Na}_2\text{O} = 32,45$; $\text{SiO}_2 = 4,17$; $\text{CaO} = 4,56$ – в зависимости от режима выщелачивания представлены на рисунке 1.

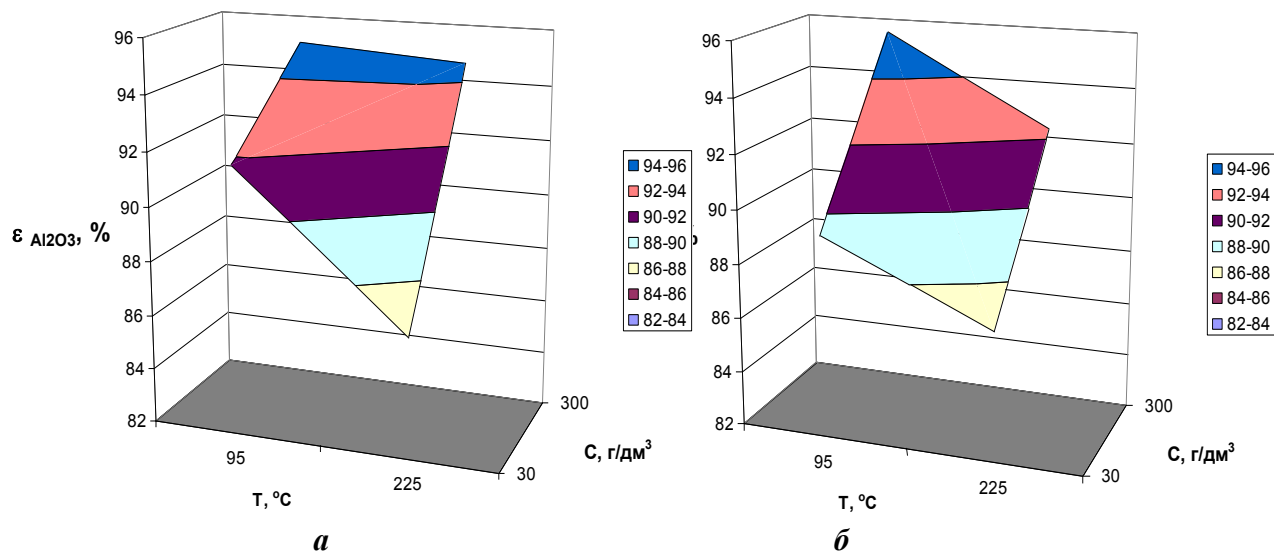


Рисунок 1 – Зависимость извлечения глинозема из спека 2-компонентной шихты от концентрации алюминатного раствора с модулем 1,6 при отношении Ж: Т = 5:1 и за время обработки: **а** – 30 мин; **б** – 240 мин

Проведенные исследования по выщелачиванию спеков 2-компонентной шихты концентрированным щелочно-алюминатным раствором показали, что при модуле раствора, равном 1,6 и концентрации щелочи 300 г/дм^3 при $T = 95\text{ }^{\circ}\text{C}$, полученный щелочно-алюминатный раствор может долго удерживать кремнезем в себе, причем пересыщение к стабильному изотермическому состоянию насыщения может быть устойчивым и сохраняться в течение длительного времени. Такое состояние может рассматриваться как метастабильное равновесие. Выше некоторого предельно допустимого уровня метастабильного равновесия раствора возникает лабильное состояние, при котором идет самопроизвольное снятие его пересыщения с выделением из раствора ГАСН. Данная зависимость была проверена и подтверждена на новом виде сырья – бокситах Среднего Тимана, используемых в настоящий момент при составлении 2-компонентной шихты на Уральском алюминиевом заводе.

Спек имел следующий химический состава, мас. %: $Al_2O_3 = 34,8$; $Fe_2O_3 = 16,6$; $Na_2O = 33,0$; $SiO_2 = 3,99$; $CaO = 4,76$; $TiO_2 = 1,8$. Суть исследований сводилась к обработке определенного количества измельченного спека одинаковым объемом низкомолекулярного щелочно-алюминатного раствора различной концентрации по Al_2O_3 при $T = 95\text{ }^\circ\text{C}$ с целью получить конечный низкомолекулярный щелочно-алюминатный раствор с концентрацией $Al_2O_3 = 300\text{ г/дм}^3$ (результаты проведенных исследований представлены в таблице 1). Начальный и конечный каустический модуль полученных растворов выдерживали в пределах 1,5-1,65 ед. Операция выщелачивания проводилась при $T = 95\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 20 мин. Процесс выщелачивания протекал при постоянном перемешивании (250 об/мин) на верхнеприводной мешалке. Полученную пульпу разбавляли определенным объемом воды до концентрации $Al_2O_3 = 150\text{ г/дм}^3$ и выдерживали 2 часа при $T = 95\text{ }^\circ\text{C}$ в целях имитации процессов сгущения в отсутствие коагулянтов, затем пульпу отфильтровывали от шлама и получали алюмосиликатный раствор.

Таблица 1 – Результаты обработки спека определенным объемом алюминатного раствора с различной концентрацией по глинозему, г/дм³

| Номер опыта | Спек, г | Алюминатный раствор, дм ³ | Содержание Al_2O_3 в растворе, г/дм ³ | Ж/Т пульпы | Плотность раствора при $T = 95\text{ }^\circ\text{C}$, г/дм ³ |
|-------------|---------|--------------------------------------|--|------------|---|
| 1 | 59 | 100 | 95 | 1/2,0 | 1,18 |
| 2 | 50 | 100 | 126 | 1/2,5 | 1,25 |
| 3 | 42,3 | 100 | 143 | 1/3,0 | 1,27 |
| 4 | 36,9 | 100 | 172 | 1/3,5 | 1,27 |

В предложенном эксперименте при выщелачивании спека алюминатным раствором, получаемый алюмосиликатный раствор с концентрациями $Al_2O_3 = 300\text{ г/дм}^3$ и $SiO_2 = 19,9\text{ г/дм}^3$ при отношении Ж: Т = 2:1 будет находиться в метастабильной области диаграммы (рисунок 2, точка I). При последующем разбавлении его до концентрации $Al_2O_3 = 150\text{ г/дм}^3$ и $SiO_2 = 9,99\text{ г/дм}^3$ (модуль раствора останется таким же – 1,645) он останется в метастабильной области диаграммы (точка I'). Таким образом, при отделении шлама кремнезем будет находиться в растворе, а шлам практически не будет содержать вторичных потерь в виде ГАСН.

Установлено, что в настоящее время при выщелачивании спеков по заводской технологии получают алюминатные растворы с концентрацией кремнезема, соответствующей лабильной области или слишком близкой к ней. Поэтому ГАСН начинает выделяться из растворов уже в процессе выщелачивания, что приводит к потерям глинозема и щелочи вследствие интенсивного протекания вторичных реакций.

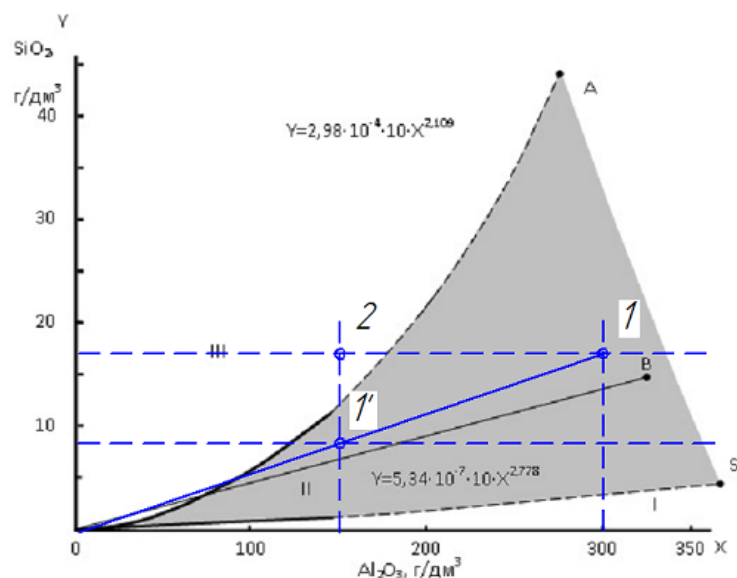


Рисунок 2 – Зависимость изменения предельной метастабильной (1) и равновесной (2) относительно ГАСН концентрации SiO_2 в алюминатных растворах при 70°C

По существующей заводской технологии выщелачивания спеков из-за вторичных потерь извлечение глинозема не превышает 85 %, а щелочи – 92 %. Полученный лабораторный шлам состоит из гидроксидов железа, редкоземельных металлов и оксида титана и также алюмокальциевого гидрограната, наличие которого объясняется присутствием кальцийсодержащих компонентов в исходном спеке. Извлечение щелочи и глинозема в раствор по предлагаемой технологии достигает 98 и 92-96 % соответственно. Результаты химических анализов показывают, что полученный шлам богат содержанием Fe_2O_3 и TiO_2 . Шлам имел следующий химический состав, мас. %: $\text{Al}_2\text{O}_3 = 7,3$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 63,8$; $\text{Na}_2\text{O} = 0,45$; $\text{SiO}_2 = 7,5$; $\text{CaO} = 12,5$; $\text{TiO}_2 = 7,0$; $\text{V}_2\text{O}_5 = 0,08$; $\text{MnO}_2 = 0,81$; $\text{NiO} = 0,25$. Спектральный анализ шлама (рисунок 3), показывает отсутствие в нем ГАСНа.

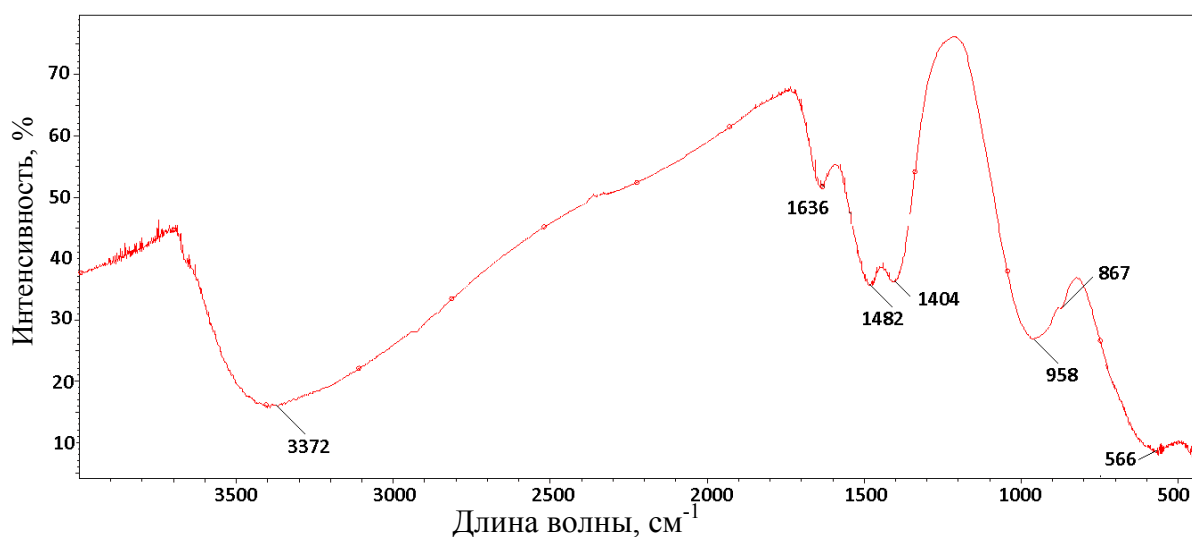


Рисунок 3 – ИК-спектрограмма красного шлама, полученного после выщелачивания спека алюминатным раствором с дальнейшим разбавлением его водой и удержанием кремнезема в растворе

Шлам предлагается в дальнейшем использовать в качестве сырья для производства чугуна в черной металлургии. При выплавке чугуна к сырью с целью экономии коксика и сохранения футеровки печи предъявляются жесткие ограничения по содержанию Na_2O в нем ($\text{Na}_2\text{O} < 0,5\%$). Таким образом, полученный продукт после окускования или брикетирования, может быть товарным продуктом для черной металлургии. Далее в лабораторных условиях была опробована и подтверждена возможность выделения из алюмосиликатных растворов гидроалюмосиликата натрия типа цеолита. Для этого полученный алюмосиликатный раствор подвергался операции обескремнивания при перемешивании его в течение 6 ч при температуре $95\text{ }^\circ\text{C}$ в присутствии затравки искусственно полученного цеолита. Также провели операцию автоклавного обескремнивания раствора при $T = 175\text{ }^\circ\text{C}$ и времени выдержки 1,5 ч. На рисунке 4 показаны результаты ИК-спектроскопии выделенного продукта – цеолита. На рисунке 5 показана фотография полученного цеолита, где четко видны кристаллы хорошо окристаллизованного продукта.

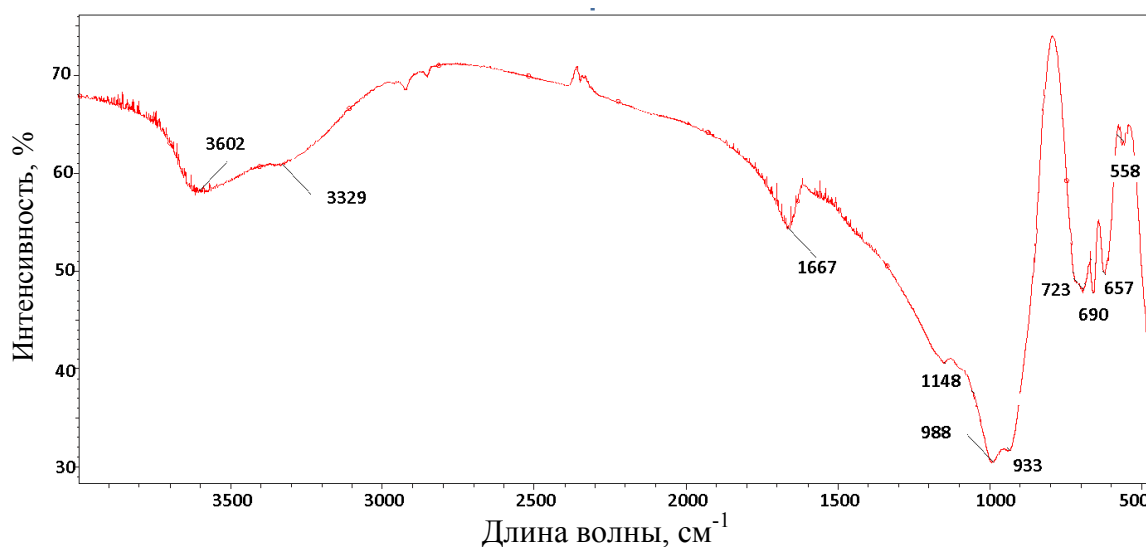


Рисунок 4 – ИК-спектрограмма полученного ГАСН, типа цеолита



Рисунок 5 – ГАСН типа цеолита под микроскопом, x100

Таким образом, сравнивая содержание щелочи в красных шламах на существующих глиноземных заводах с полученными по предлагаемой

технологии на новом виде сырья (бокситов СТБР), можно сделать вывод, что на действующих глиноземных заводах уже в настоящий момент можно получать высокожелезистые красные шламы и использовать их в дальнейшем (после окускования или брикетирования) как товарный продукт в черной металлургии. На рисунке 6 приведена предлагаемая технологическая схема переработки существующих спеков Уральского алюминиевого завода с получением товарных продуктов для других отраслей промышленности.

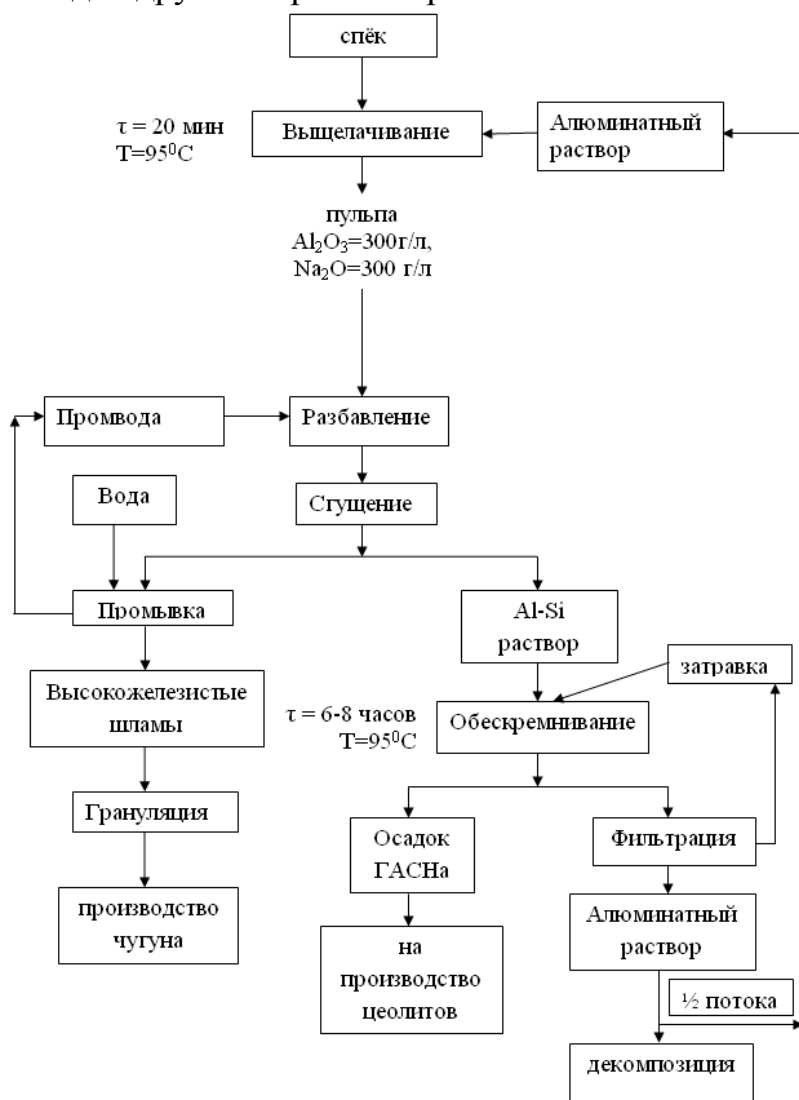


Рисунок 6 – Схема комплексной переработки спека 2-компонентной шихты по предлагаемой технологии

Положение 2. Результаты исследований, приводящие к упрощению существующей на уральских глиноземных заводах аппаратно-технологической схемы производства глинозема методом Байер-спекания (параллельного варианта) на основе совместного выщелачивания бокситов и спеков в обратном щелочно-алюминатном растворе ветви Байера, непосредственно в автоклавных батареях с изучением физико-химических свойств красных шламов. Изучение вопроса декарбонизации известняка не в обжиговых печах в присутствии

коксика, а непосредственно в печах спекания 2-компонентной шихты с привязкой к предлагаемой технологии.

При изучении вопроса выщелачивания спеков 3-компонентной шихты следующего химического состава, мас. %: $Al_2O_3 = 31,9$; $Fe_2O_3 = 12,9$; $Na_2O = 31,1$; $SiO_2 = 5,3$; $CaO = 9,2$ в растворах с повышенной содержанием щелочи было установлено, что наибольшее влияние на извлечение глинозема из спека оказывает концентрация щелочно-алюминатного раствора. Чем выше концентрация раствора по щелочи, тем выше извлечение. Установлено, что в красных шламах, полученных после выщелачивания спеков концентрированными щелочно-алюминатными растворами при $T = 225\text{ }^\circ\text{C}$, прослеживается образование новых соединений типа железистых гидрогранатов в зависимости от модуля раствора. В концентрированных растворах с модулем 3,3 структура железистого гидрограната представляет собой твердый раствор на основе андрадита, в котором часть железа Fe^{3+} занимает положение Si. На рисунке 7 показано извлечение глинозема из спеков в зависимости от ряда факторов.

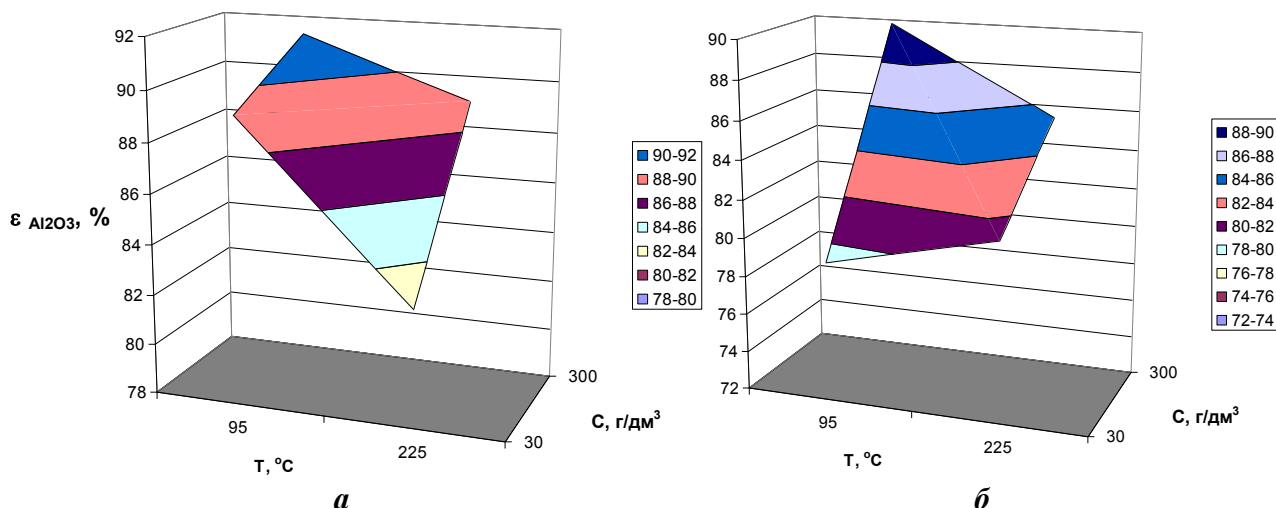


Рисунок 7 - Зависимость извлечения глинозема из спека 3-компонентной шихты от концентрации алюминатного раствора с модулем 3,3 при отношении Ж: Т = 5:1, за время обработки: *а* - 30мин; *б* – 240 мин

Таким образом, чтобы упростить технологическую схему производства глинозема на уральских заводах, была предложена операция совместного выщелачивания бокситов и спеков, апробированная промышленными испытаниями, проведенными ранее на Богословском алюминиевом заводе. Красные шламы, полученные при совместном выщелачивании бокситов, представляют также интерес для исследования в целях их дальнейшей переработки. При изучении физико-химических свойств установлено, что данные шламы вообще не обладают магнитной восприимчивостью даже при высокой напряженности магнитного поля. В крупной фракции шлама, выделенной из общей массы с применением седиментационного метода, полностью отсутствует минерал кальцит, который находится в настоящий момент в существующих красных шламах. Химический анализ полученной

фракции, %: $\text{SiO}_2 = 8,05$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 42,9$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 19,9$; $\text{Na}_2\text{O} = 2,24$; $\text{CaO} = 10,1$; $\text{S}_0 = 1,96$; $\text{SO}_4 = 0,26$; $\text{Sc} = 0,04$; $\text{La} = 0,03$; $\text{Ce} = 0,05$. Выход ее составил 8-10 % от общей массы. Таким образом, данный продукт, содержащий 1,2 кг/т РЗЭ, представляет практический интерес для дальнейшей его переработки.

Далее нами были проведены разовые эксперименты по изучению возможности совместной переработки данного вида сырья со спеками УАЗа, по разработанной технологии, представленной ранее и опробованной на бокситах СУБРа в промышленных условиях. Лабораторные исследования проводились с бокситом Среднего Тимана, известняком и спеком УАЗа, химический состав которых представлен в таблице 2. Обработка данного боксита проводилась заводским оборотным раствором следующего химического состава: $\text{Na}_2\text{O} = 323,93$ г/дм³ $\text{Al}_2\text{O}_3 = 137,28$ г/дм³; $\alpha_0 = 3,88$. Все основные параметры автоклавного выщелачивания соответствовали технологической инструкции завода, применяемой в производстве в настоящее время.

Таблица 2 – Химический состав исходных материалов, мас. %

| Материал | Al_2O_3 | Fe_2O_3 | SiO_2 | S | Na_2O | CaO | п.п.п. | μ_{Si} |
|----------|-------------------------|-------------------------|----------------|------|-----------------------|------|--------|-------------------|
| Боксит | 49,18 | 29,15 | 5,75 | 0,02 | - | 0,28 | 11,22 | 8,55 |
| Спек УАЗ | 36,1 | 14,6 | 3,04 | - | 34,5 | 3,97 | 1,07 | 10,5 |

Основные усредненные результаты извлечения глинозема при совместном выщелачивании бокситов СТБР и спека УАЗа представлены на рисунке 8.

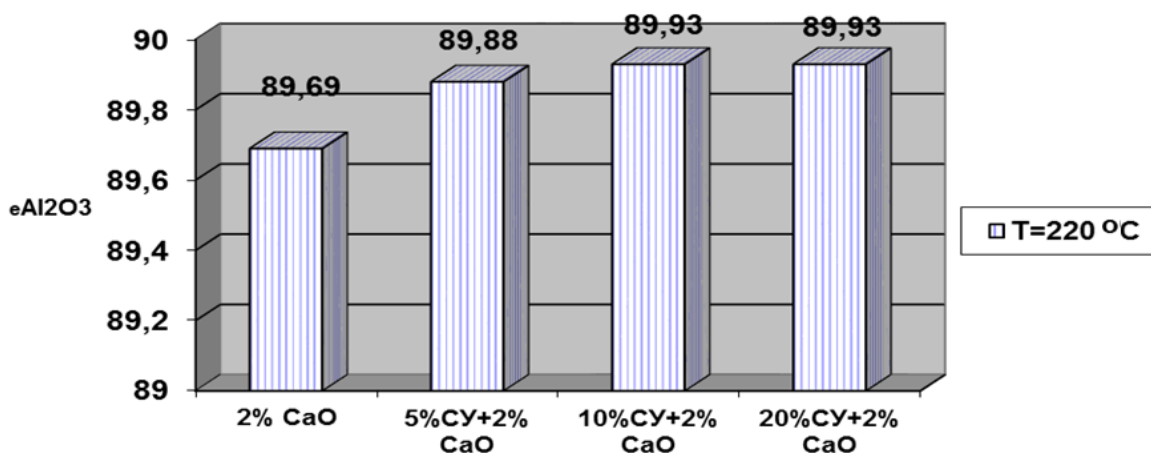


Рисунок 8 – Извлечение глинозема из бокситов Среднего Тимана при совместном выщелачивании его с различным количеством спека УАЗа

Потери щелочи с красным шламом остались на уровне существующего гидрохимического передела. Результаты исследований извлечения глинозема и потерь щелочи с красными шламами после совместного выщелачивания боксита Среднего Тимана и спеков 2-компонентной шихты показывают, что ухудшения извлечения глинозема по сравнению со свидетелем нет. Сквозное извлечение глинозема (с учетом ветви гидрохимии и ветви спекания) по заводу в настоящий момент составляет около 87,01 %, в предлагаемом варианте оно

находится на уровне 89,93 %. Таким образом, положительные результаты разовых опытов совместного выщелачивания боксита и спека на новом виде сырья, подтвердили закономерности, обнаруженные нами ранее при совместном выщелачивании бокситов СУБРа с различными видами спеков. Положительным моментом при замене бокситов СУБРа на бокситы СТБР является исключение вопроса накопления сульфатной серы в растворе в связи с ее практическим отсутствием в данном виде сырья.

В результате проведенных исследований получена универсальная схема усовершенствования технологии глиноземного производства на основе совместного выщелачивания бокситов и спеков на примере Богословского алюминиевого завода (рисунок 9).

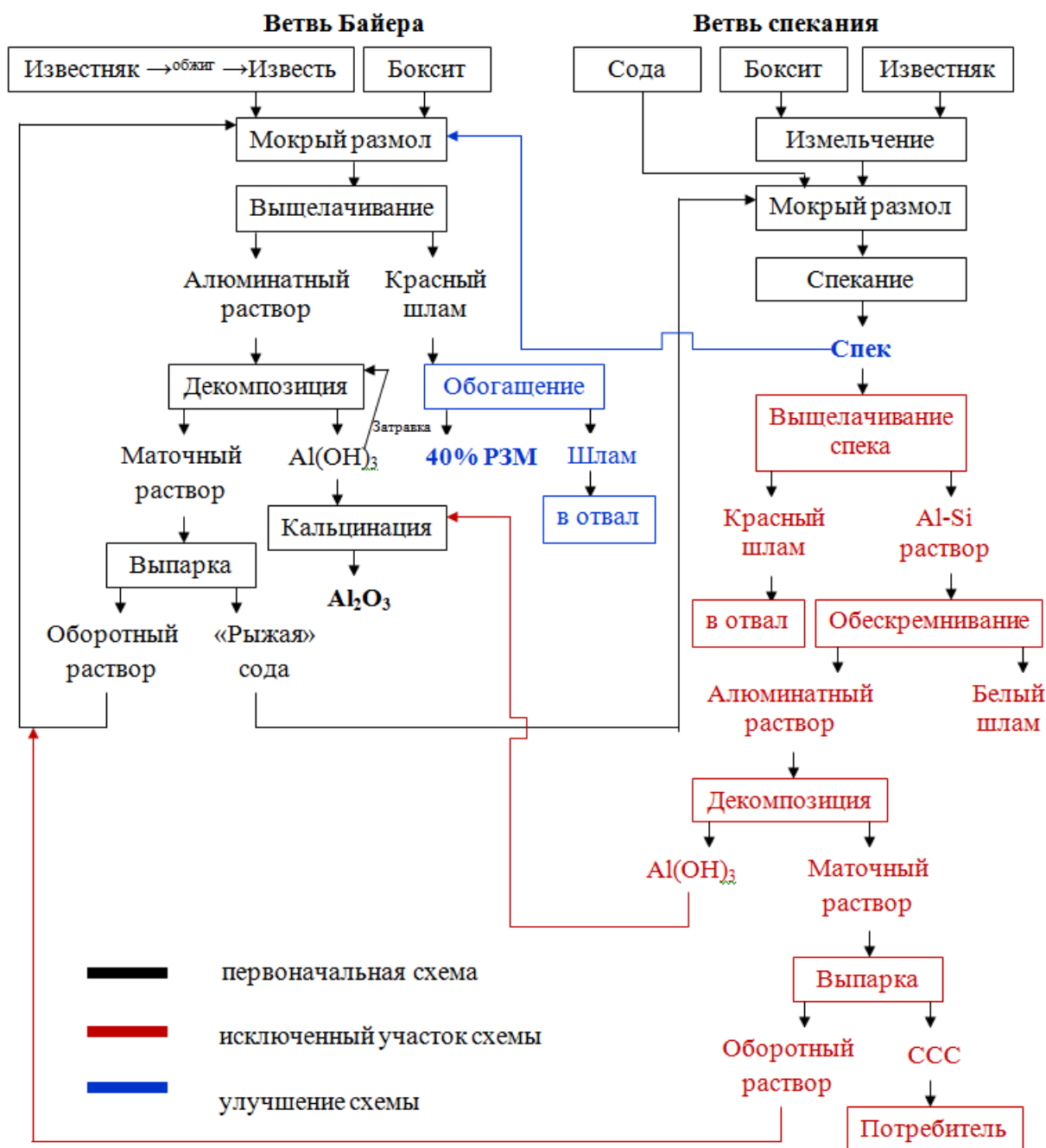


Рисунок 9 – Предлагаемая технологическая схема переработки бокситового сырья на основе совместного выщелачивания бокситов и спеков

Кроме того, еще раз подтверждается, что, используя данное техническое решение на глиноземных заводах Урала, при работе на любом виде сырья (бокситов СУБРа или СТБР) можно значительно упростить существующую аппаратурно-технологическую схему параллельного варианта комбинированного способа Байер-спекания, значительно сократить в связи с этим энергозатраты и полностью исключить работу диффузорных аппаратов периодического действия, в которых до сих пор используется ручной труд для их загрузки и разгрузки. Показана возможность повышения технологических показателей по извлечению глинозема на 1,0-1,5 % и снижение потерь щелочи при выщелачивании спека до значений гидрохимического передела.

Далее для внедрения предлагаемой технологии, были проведены дополнительные исследования, позволяющие проверить адаптацию технологии совместного выщелачивания бокситов и спеков с изучением дополнительного вопроса возможности получения извести в процесс спекания боксита с содой непосредственно в трубчатых печах. В настоящий момент, на глиноземных заводах Урала известь получают операцией обжига известняка в обжиговых печах в присутствии дорогостоящего коксика.

Исследования проводились с бокситом Тимана, заводским известняком и спеком УАЗа. В качестве реагента использовался заводской оборотный раствор ($\text{Na}_2\text{O}_0 = 313,93 \text{ г/дм}^3$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 137,28 \text{ г/дм}^3$; $\alpha_0 = 3,76$). Химический состав исходных материалов представлен в таблице 3.

Таблица 3 – Химический состав исходных материалов, мас. %

| Материал | Al_2O_3 | Fe_2O_3 | SiO_2 | S | Na_2O | CaO | п.п.п. | μ_{Si} |
|--------------|-------------------------|-------------------------|----------------|------|-----------------------|------|--------|-------------------|
| Боксит Тиман | 49,18 | 29,15 | 5,75 | 0,02 | - | 0,28 | 11,22 | 8,55 |
| Спек УАЗ | 36,1 | 14,6 | 3,04 | - | 34,5 | 3,97 | 1,07 | 10,5 |

В данном направлении было проведено две серии опытов: **1** – выщелачивание Тиманского боксита в присутствии спека УАЗ и заводской извести. Спек добавлялся в количестве 30 % от веса боксита. Известь дозировалась в количестве 3, 4, 5 % соответственно от веса навески боксита. Затем данная шихта (боксит Тимана, спек УАЗ, известь) выщелачивалась оборотным раствором с получением алюминатного раствора с заданным каустическим модулем; **2** – получение спека 2-компонентной шихты при добавлении в шихту с заданным технологическим щелочным модулем различного количества известняка с дальнейшим спеканием полученной шихты. Навеска глиноземсодержащего сырья (боксит СТБР) смешивалась с кальцинированной содой в соответствующих пропорциях с выходом на щелочной модуль шихты, равный 1, затем к общей массе навески добавлялся известняк в количестве 10, 20, 30 % от массы расчетной шихты. Навески засыпали в алундовые тигли и спекали в электропечи при температуре 1000 °С в течение 2 часов. Цель эксперимента заключалась в изучении возможности декарбонизации известняка в процессе спекания шихты с дальнейшим использованием полученного материала в предлагаемой технологической схеме совместного выщелачивания боксита и спека. Ниже, в таблице 4, показан

химический состав полученных лабораторных спеков, в котором четко просматривается увеличение в них содержания CaO в зависимости от количества добавляемого известняка. На рисунке 10 приведены ИК-спектры данных спеков.

Таблица 4 – Химический состав спеков, полученных в лаборатории при изучении вопроса декарбонизации известняка при спекании двухкомпонентной шихты боксита СТБР, масс. %

| Спеки | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | Na ₂ O | SiO ₂ | CaO | MgO |
|-------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|------------------|-------|-----|
| С-1 | 33,63 | 14,8 | 25,99 | 2,58 | 9,66 | 0,5 |
| С-2 | 31,62 | 13,5 | 23,24 | 2,28 | 14,84 | 0,4 |
| С-3 | 27,74 | 11,6 | 19,81 | 1,94 | 22,82 | 0,3 |

На ИК-спектрограммах спеков имеется характерный набор отражений, соответствующий CaO (1440 см⁻¹), алюминату натрия Na₂O·Al₂O₃ (1160, 820 см⁻¹), ферриту натрия Na₂OFe₂O₃ (740 см⁻¹), отражения в области 670–730 см⁻¹ и 840–880 см⁻¹, присущие карбонат-ионам, отсутствуют. Таким образом, можно сделать вывод, что декарбонизация известняка прошла полностью при получении лабораторных спеков.

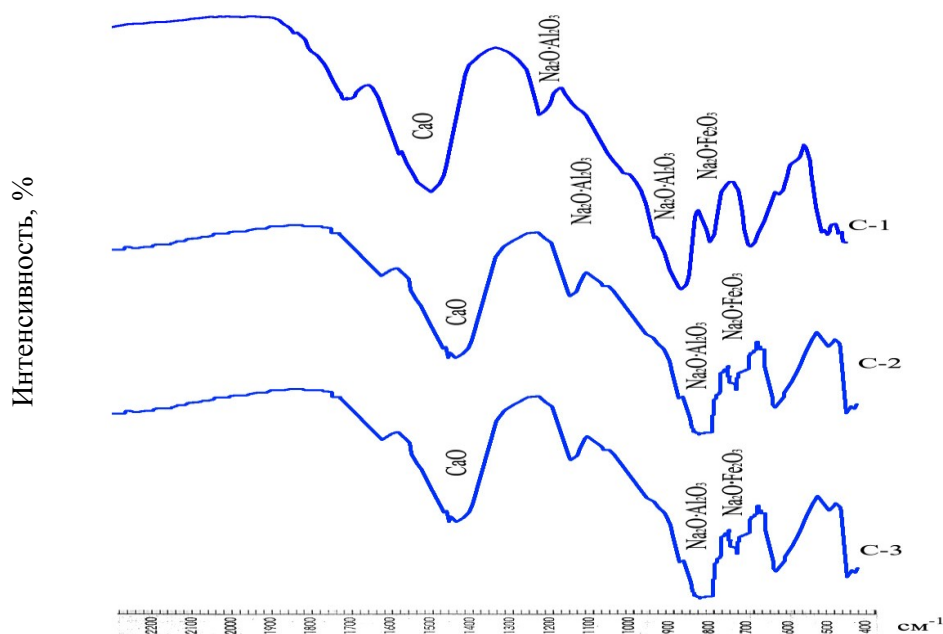


Рисунок 10 – ИК-спектры спеков С-1, С-2 и С-3, полученные при обжиге известняка в процессе спекообразования

Данные извлечения глинозема и потерь щелочи с красным шламом при выщелачивании лабораторных спеков и спека УАЗ в автоклавах совместно с бокситом Среднего Тимана по предлагаемой технологии совместного выщелачивания показаны на рисунках 11-14.

На рисунке 15 предложена технологическая схема совместного выщелачивания бокситов СТБР со спеками 2-компонентной шихты с декарбонизацией известняка в процессе спекания шихты в трубчатых

вращающихся печах. Все предложенные операции позволяют существенно упростить технологическую схему способа Байер-спекания (параллельный вариант) с улучшением технологических параметров процесса.

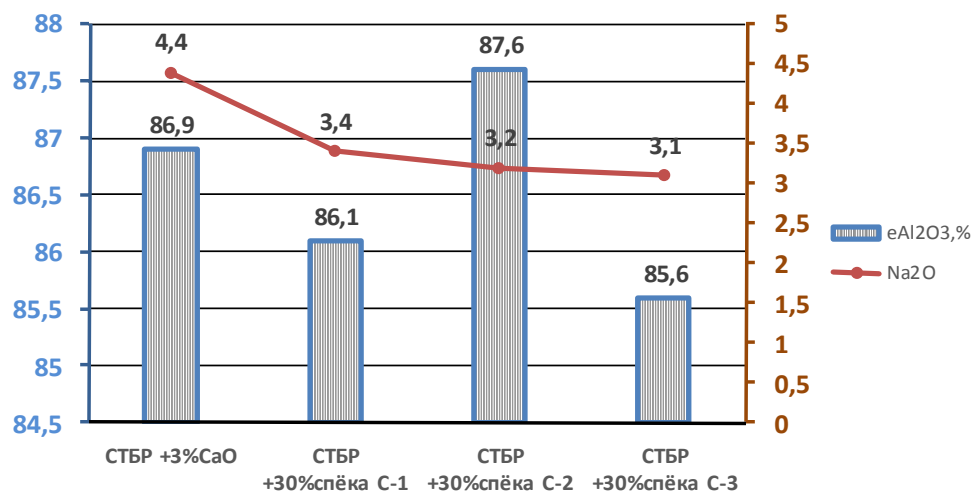


Рисунок 11 – Извлечение глинозема в раствор и потери щелочи с красным шламом при совместном выщелачивании 30 % лабораторных спеков с бокситом СТБР

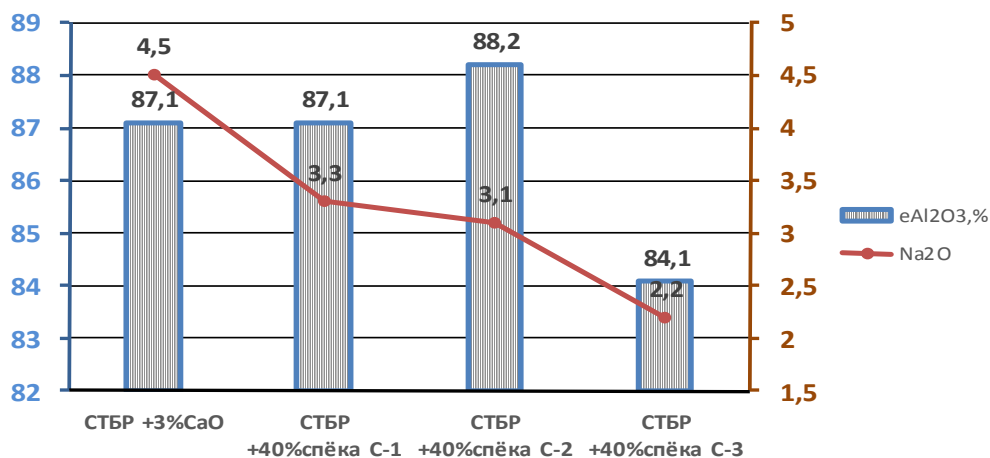


Рисунок 12 – Извлечение глинозема в раствор и потери щелочи с красным шламом при совместном выщелачивании 40 % лабораторных спеков с бокситом СТБР

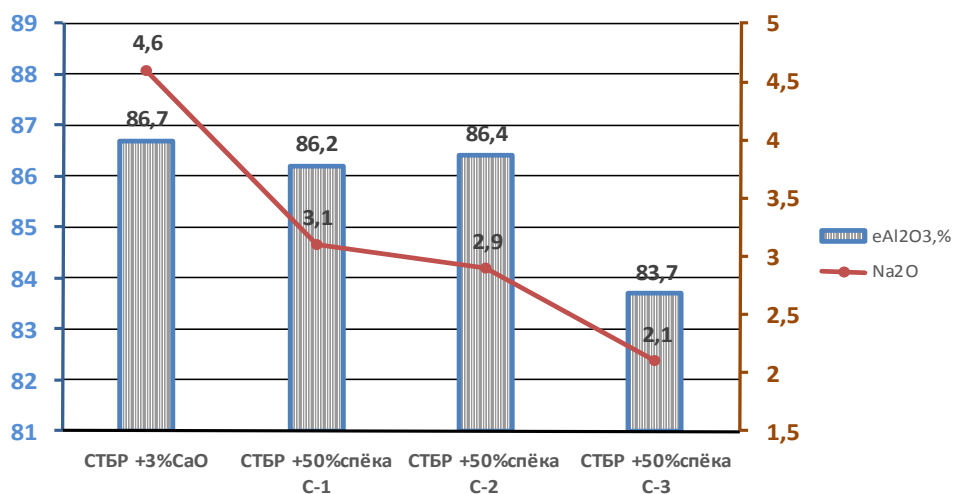


Рисунок 13 – Извлечение глинозема в раствор и потери щелочи с красным шламом при совместном выщелачивании 50 % лабораторных спеков с бокситом СТБР

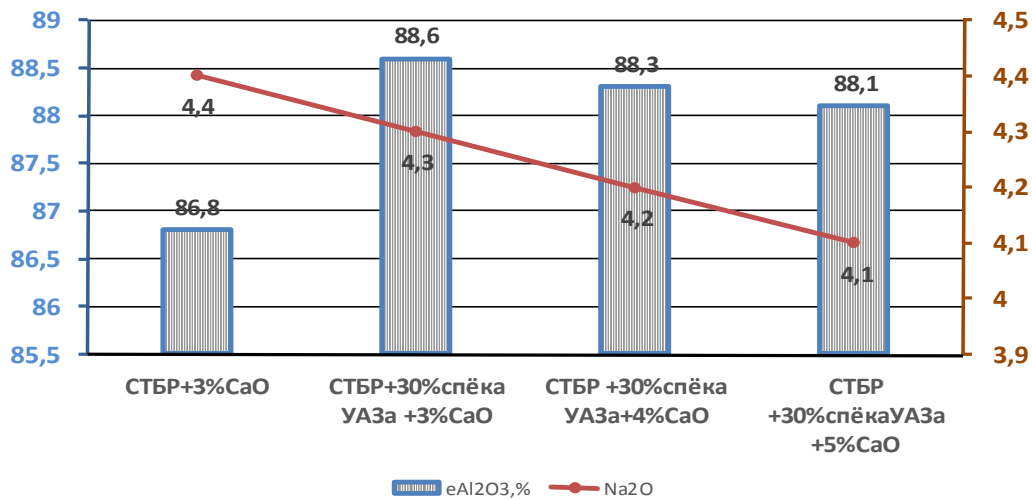


Рисунок 14 – Извлечение глинозема в раствор и потери щелочи с красным шламом при совместном выщелачивании 30% спека УАЗа с бокситом СТБР в присутствии различных добавок извести

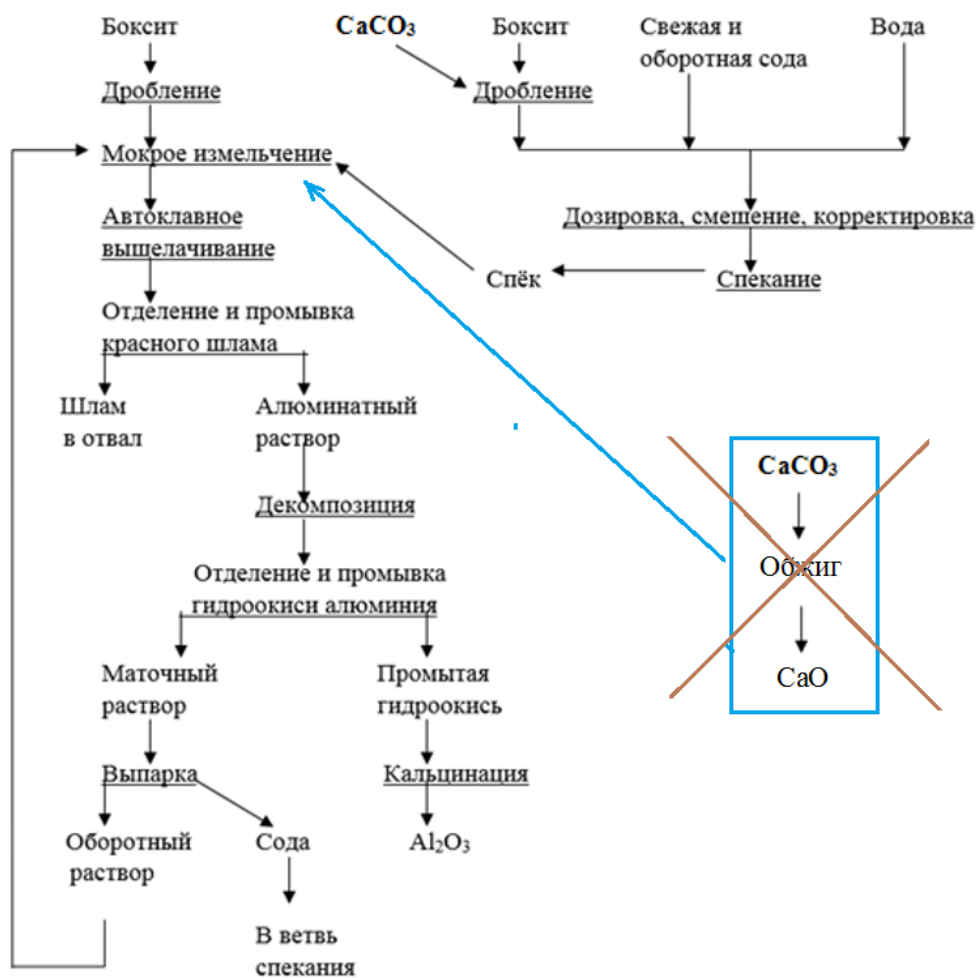


Рисунок 15 – Предлагаемая технологическая схема совместного выщелачивания бокситов СТБР и спеков 2-компонентной шихты с декарбонизацией известняка при спекании

Положение 3. Совокупность воздействия физико-химических факторов (температуры, продолжительности, концентрации раствора) на процесс выщелачивания нового вида бокситового сырья – Средне-Тиманских бокситов с описанием математической модели данного процесса и выбором оптимальных технологических параметров.

Для проведения дальнейших исследований был взят низкокачественный боксит СТБР следующего химического состава, мас. %: п.п.п. = 11,60; $\text{SiO}_2 = 7,61$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 26,88$; $\text{TiO}_2 = 2,90$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 49,04$; $\text{CO}_2 = 0,30$; $S_{\text{общ}} = 0,03$; $\text{FeO} = 5,16$; $\text{MnO} = 0,45$; $\text{CaO} = 0,38$; $\text{MgO} = 0,55$; $\text{Zn} = 0,04$; $\mu_{\text{Si}} = 6,19$.

Теоретическое извлечение глинозема из боксита данного состава равно 84,48 %. Минералогический состав боксита был проведен на приборе «Дрон-7». На рентгенограмме боксита (рисунок 16) ярко выражены пики бемита 6,07 Å, гематита 2,69 Å, шамозита 6,98 Å и рутила 3,24 Å. Опыты проводились с изучением действия ряда основных факторов, влияющих на технологический процесс выщелачивания бокситов. В качестве изменяемых факторов процесса выщелачивания были выбраны: концентрация оборотного раствора по каустической щелочи, г/дм³; температура процесса, °С; продолжительность выщелачивания, мин. Таким образом, эксперимент состоял из девяти серий опытов по 4 пробы в каждой, итого 36 проб. Синтетические алюминатные растворы заданной концентрации были приготовлены в лаборатории по известным методикам.

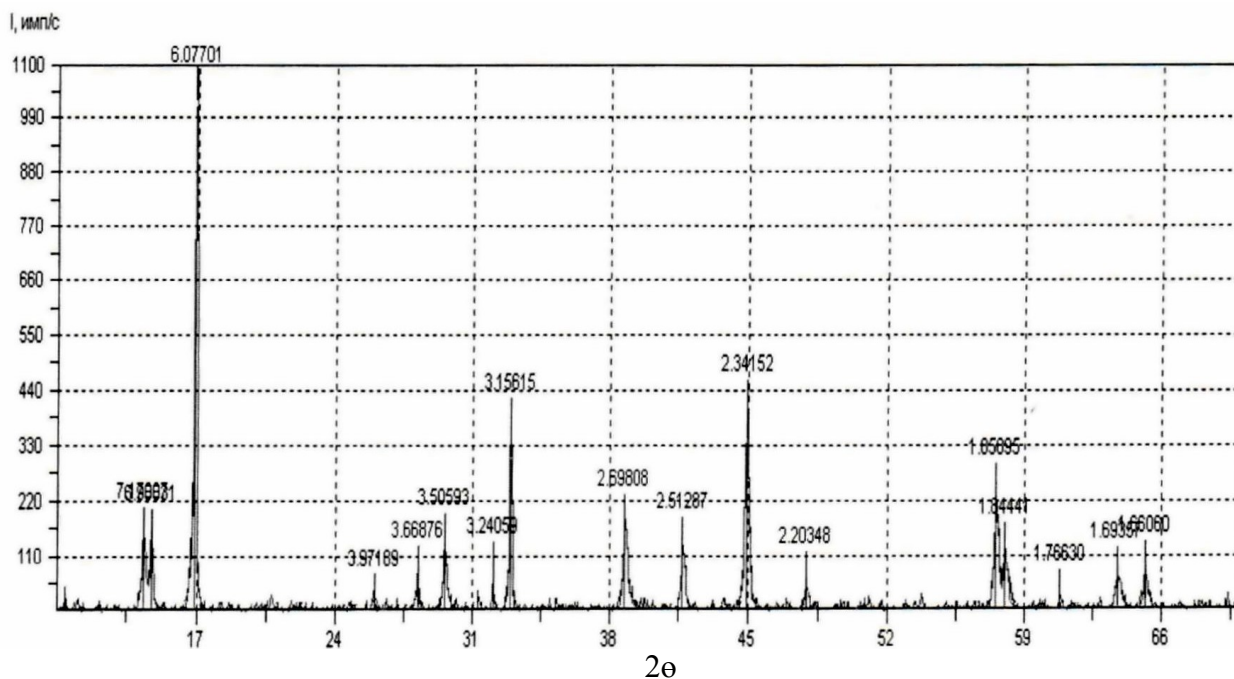


Рисунок 16 – рентгенограмма исходного боксита СТБР

Выщелачивание боксита проводили на лабораторной установке, состоящей из воздушного термостата с электрообогревом и перемешиванием, в стальных реакционных автоклавах объемом 100 мл. Перемешивание пульпы в автоклаве осуществлялось вращением «через голову». Заданная температура в термостате в период эксперимента поддерживалась с точностью до 2 °С автоматически. Автоклавную пульпу после выщелачивания разбавляли и

фильтровали с помощью вакуумного насоса через бумажный фильтр. Анализ твердой фазы после отмывки горячей водой и сушки проводился методом рентгеноспектрального анализа (РСА) на спектрометре Spectroscan MAKS - GV. Рентгеновский анализ выбранных красных шламов проводили на приборе «Дрон – 7». На рисунках 17 и 18 приведены кинетические кривые выщелачивания боксита при разных концентрациях оборотного раствора по щелочи. Такие кривые были построены после аппроксимации экспериментальных данных (значки на графиках), полученных при различных температурах с применением выбранного уравнения регрессии (сплошная линия).

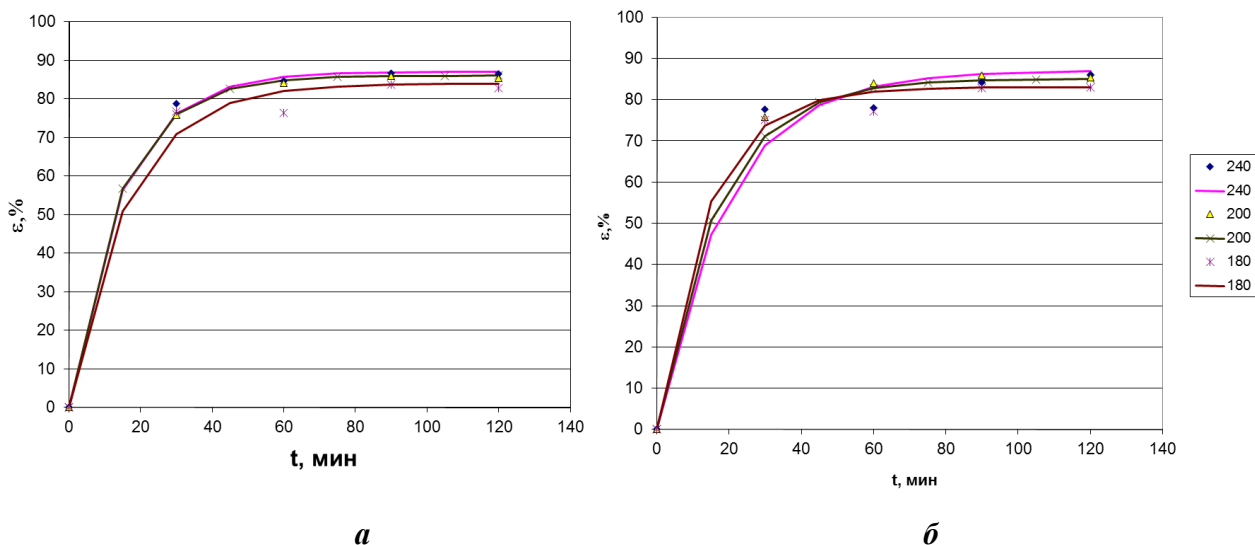


Рисунок 17 – Кинетические кривые выщелачивания бокситов Среднего Тимана, полученные после аппроксимации их с применением выбранного уравнения регрессии, при концентрации оборотного раствора: **а** – $\text{Na}_2\text{O}_k = 244 \text{ г/дм}^3$; **б** – $\text{Na}_2\text{O}_k = 217 \text{ г/дм}^3$.

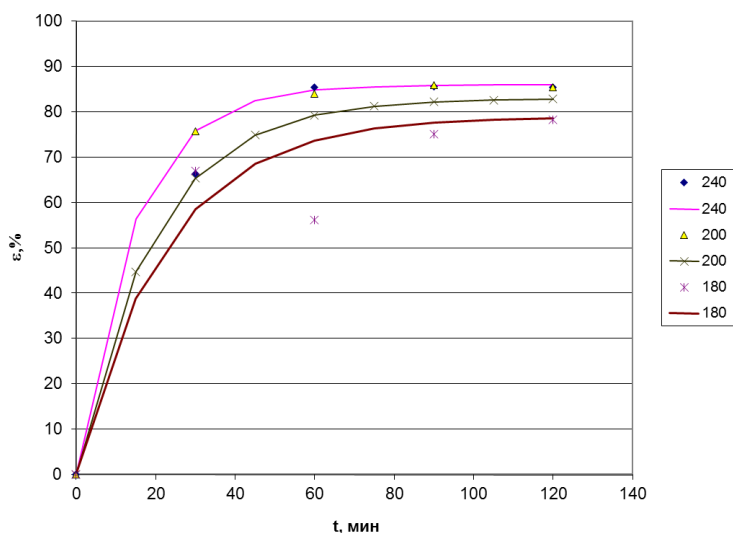


Рисунок 18 – Кинетические кривые выщелачивания бокситов Среднего Тимана, полученные после аппроксимации их с применением выбранного уравнения регрессии при концентрации оборотного раствора по $\text{Na}_2\text{O}_k = 184 \text{ г/дм}^3$

В целях выявления оптимальных условий процесса выщелачивания была проведена математическая обработка полученных данных. Обработка проводилась с применением пакета прикладных программ STATGRAPHICS CenturionXVI, version 16.1.17.

В качестве вариационных факторов, влияющих на поведение при выщелачивании пробы Средне-Тиманского боксита, были выбраны: X_1 – продолжительность выщелачивания, мин; X_2 – температура, °С; X_3 – концентрация Na_2O_k , г/дм³. В качестве критерия оптимизации было выбрано извлечение глинозема в раствор Y , %.

В целях выявления оптимальных параметров извлечения глинозема в раствор после статистической обработки результатов проведенных опытов рототабельным методом 2-го порядка и расчетов коэффициентов уравнения регрессии, а также проверки их на значимость по критерию Фишера, для функции Y было получено следующее уравнение регрессии:

$$Y = -280,96 + 0,777133 * x_1 + 1,4331 * x_2 + 1,47279 * x_3 - 0,00170895 * x_1^2 + 0,00024869 * x_1 * x_2 - 0,00207473 * x_1 * x_3 - 0,00224549 * x_2^2 - 0,00189447 * x_2 * x_3 - 0,00188337 * x_3^2$$

Проведенные исследования позволили установить и предложить, оптимальные параметры выщелачивания данного вида сырья. Оптимальное значение извлечения глинозема $Y = 87,98\%$ при времени выщелачивания $X_1 = 120$ мин, температуре технологического процесса $X_2 = 239,5$ °С, концентрации оборотного раствора $X_3 = 214,4$ г/дм³. Ниже, на рисунке 19, представлено графическое отображение результатов расчета при выбранном оптимальном параметре.

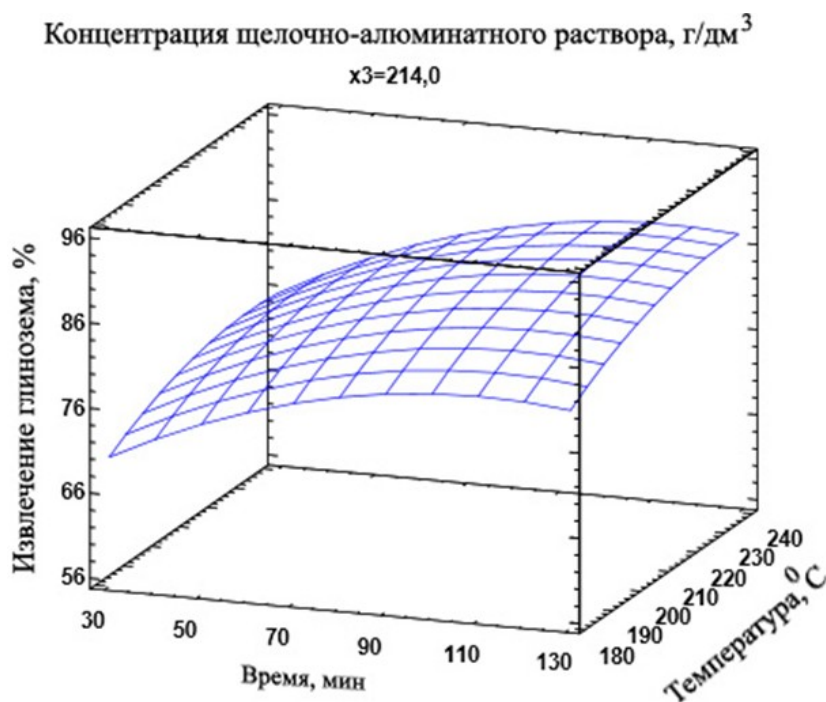
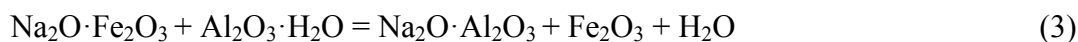
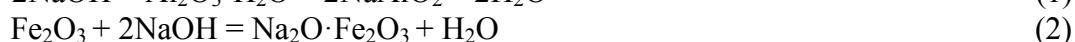


Рисунок 19 – Графическая визуализация поверхности функции отклика для факторов, влияющих на извлечение глинозема при концентрации щелочно-алюминатного раствора 214 г/дм³ по щелочи

Таким образом, с применением математических методов обработки результатов эксперимента были выбраны оптимальные условия выщелачивания данного качества боксита, которые подтвердили возможность его переработки растворами с меньшей концентрацией щелочи в исходном оборотном растворе. Положение 4. Реализация технического решения переработки бокситового сырья СТБР, альтернативного способу Байера, на основе низкотемпературного спекания бокситов с каустической щелочью оборотного раствора и получения в дальнейшем малощелочного, высокожелезистого красного шлама, обладающего магнитными свойствами. Исследования были направлены на изучение поведения гидроксидных соединений минералов боксита (диаспора, бемита), непосредственно находящихся в бокситовом сырье и взаимодействующих с расплавами щелочей. Было высказано предположение, что твердофазные реакции щелочей с данными минералами будут проходить с большими скоростями и при более низких температурах, чем по существующей технологии спекания бокситового сырья. Нами был произведен термодинамический расчет вероятности прохождения реакций образования алюмината, феррита и силиката натрия в предлагаемых условиях.

Термодинамические расчеты изменения свободной энергии Гиббса предполагаемых реакций представлены ниже



Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры для реакции (1) – (4) представлена на рисунке 20.

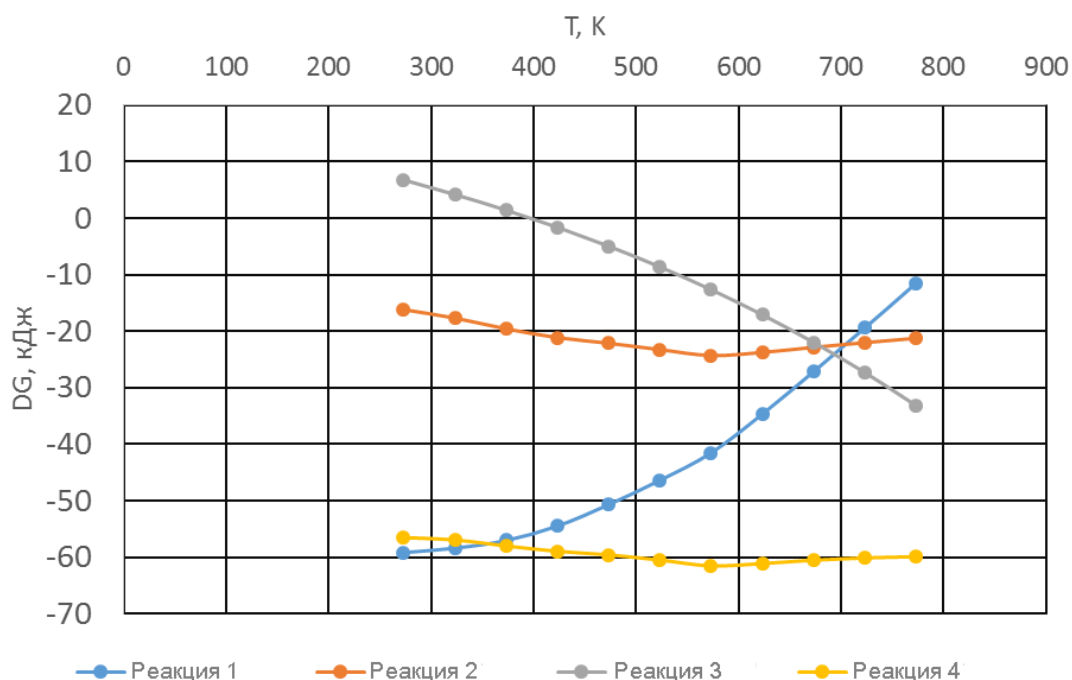


Рисунок 20 – Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры для реакции (1) – (4)

Для твердофазных реакций 2 и 4 температура практически не является значимым фактором, в отличие от реакции 3, а для реакции 1 с повышением температуры в интервале 500–600 °С происходит резкое изменение энергии Гиббса, связанное с разрушением кристаллической решетки бемита.

В лабораторных условиях была исследована кинетика спекания, искусственно полученного бемита с каустической щелочью в температурном интервале 100-300 °С из расчета получения алюмината натрия. Контролируемым параметром являлся переход полезного компонента в раствор после выщелачивания спека водой. Была рассчитана энергия активации, равная $E = 19,45$ кДж/моль, показывающая, что во всем изучаемом интервале температур процесс идет в диффузионном режиме и скорость прохождения твердофазной реакции образования алюмината натрия определяется факторами, влияющими на диффузию. Далее наши исследования были направлены на изучение вопроса замены каустической щелочи обратным раствором, содержащим в себе активную каустическую щелочь. Производственный обратный раствор БАЗ имел следующий химический состав: $\text{Na}_2\text{O} = 310,1$ г/дм³; $\text{Na}_2\text{O}_к = 292,2$ г/дм³; $\text{Na}_2\text{O}_{кб} = 19,9$ г/дм³; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 138,2$ г/дм³; $\alpha_{кы} = 3,48$. Химический состав Тиманского боксита, мас. %: п.п.п. = 12,5; $\text{SiO}_2 = 6,52$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 49,1$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 28,6$; $\text{CaO} = 0,27$; $\text{S}_{о6} = 0,02$; $\mu_{\text{Si}} = 7,5$ ед. Дозировку обратного раствора осуществляли на получение раствора после выщелачивания спека с конечным модулем раствора, равным 1,56–1,65 ед., как в промышленных условиях, кроме того, давали его с избытком и недостатком для изучения образования основных компонентов спека. Пульпу нагревали до полного упаривания с последующей выдержкой при $t = 300$ °С в течение максимум 1 ч, минимум 15 мин. Результаты исследований представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Результаты по обработке боксита СТБР определенным объемом обратного раствора

| Номер опыта | Боксит, г | Обратный раствор, см ³ | Извлечение глинозема, % | Содержание Fe_2O_3 в шламе, % |
|-------------|-----------|-----------------------------------|-------------------------|---|
| 1 | 10 | 35 | 98,0 | 80,2 |
| 2 | 10 | 25 | 98,0 | 80,1 |
| 3 | 10 | 20 | 97,9 | 80,0 |
| 4 | 10 | 15 | 81,0 | 55,4 |
| 5 | 10 | 10 | 52,3 | 42,1 |
| 6 | 10 | 5 | 25,4 | 39,0 |

Недостаток каустической щелочи в растворе на постоянную навеску боксита приводит к резкому снижению извлечения глинозема из спека и снижению содержания железа в шламе в связи с неполнотой образования алюмината и феррита натрия в спеке.

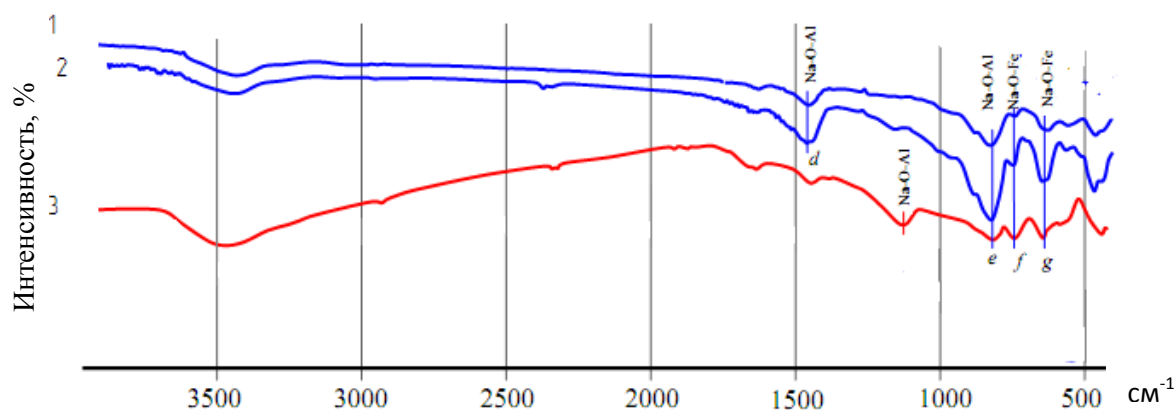


Рисунок 21 – ИК-спектры спеков: 1 – спек с избытком щелочи; 2 – спек с оборотным раствором; 3 – спек заводской (УАЗ)

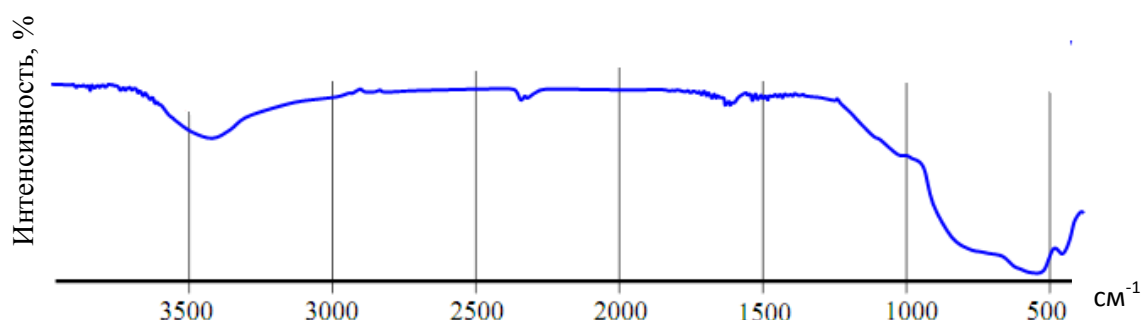


Рисунок 22 – ИК-спектр спека с недостатком щелочи

Данные спектрального анализа спека показывают (рисунок 21), что в спеке с оборотным раствором присутствуют алюминат и феррит натрия ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, cm^{-1} : $d - 1460$, $e - 816$; $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, cm^{-1} : $f - 730$, $g - 640$). Для сравнения приведен ИК-спектр заводского спека УАЗ. Недостаток каустической щелочи указывает на отсутствие алюмината и феррита натрия в спеке (рисунок 22).

Извлечение глинозема в раствор по предлагаемой технологии достигает 93,5-98,0 % (теоретическое извлечение глинозема по способу Байера из данного сырья $\sim 86,2$ %). Установлено, что красный шлам состоит в основном из железосодержащего минерала, оксида титана и РЗЭ, которые сконцентрировались в нем практически в 2,5 раза по сравнению с исходным сырьем. Полученный алюмосиликатный раствор с концентрацией по $\text{Al}_2\text{O}_3 = 130-140$ г/дм³ и $\alpha_{\text{кв}} = 1,65$, $\text{SiO}_2 = 6,0-8,0$ г/дм³ подвергается операции обескремнивания с получением гидроалюмосиликата натрия типа цеолита, а обескремненный раствор направляется в технологический цикл на операцию декомпозиции по существующей технологии. Отсутствие вторичных потерь щелочи с красным шламом в виде ГАСН после отделения красного шлама от алюминатного раствора, объясняется химическим составом раствора, который обеспечивает удержание растворенного кремнезема в алюминатном растворе в метастабильной области.

Дифференциально-термический анализ красных шламов, полученных после выщелачивания данных спеков водой, показал, что произошло изменение

существующих форм гидроксида трехвалентного железа. Термограмма высокожелезистого шлама, представленная на рисунке 23, показывает появление в шламе фазы β -FeOОН, которая при сушке пробы уже при 90 °С переходит в сверхмагнитную δ -FeOОН. Кроме того, на термограмме видно отсутствие пика, соответствующего переходу данной фазы в гематит в области температур 500-600 °С. Это обстоятельство говорит об образовании новой формы гидроксида железа, полученного после выщелачивания феррита натрия из низкотемпературного спека водой. Результаты химических анализов показывают, что шлам богат содержанием Fe_2O_3 и TiO_2 . Выход красных шламов по существующим и предлагаемой технологиям, а также содержание щелочи в них представлены на рисунках 24 и 25.

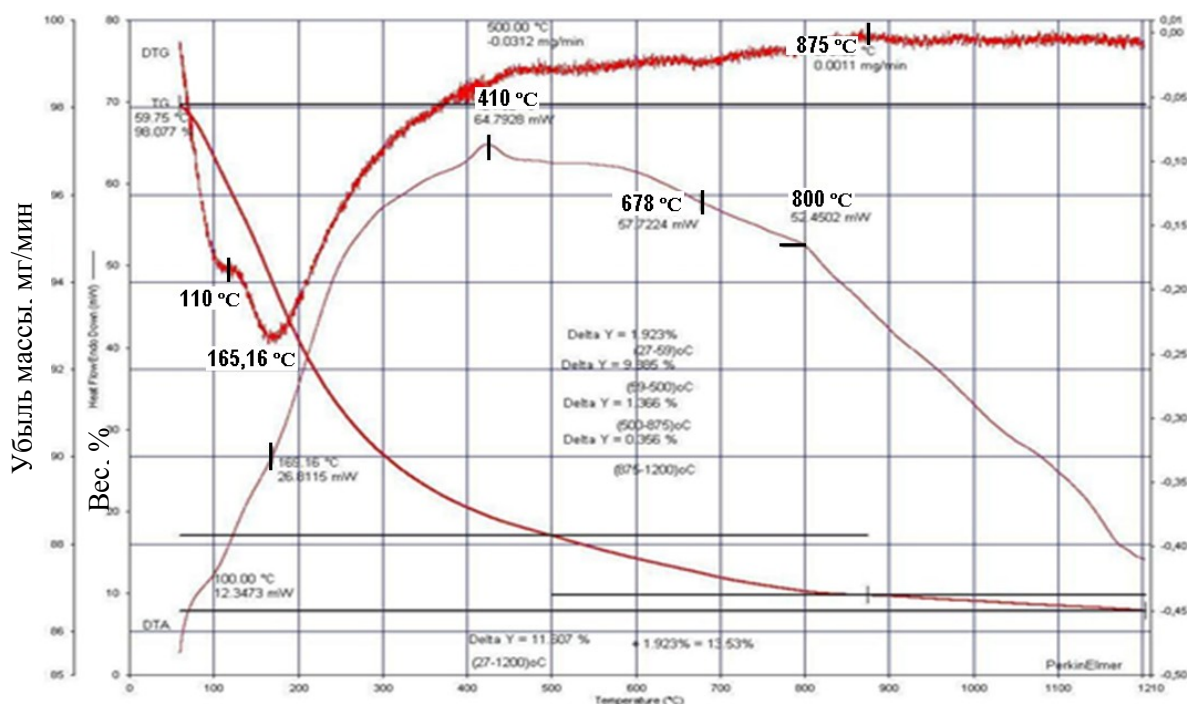


Рисунок 23 – Дифференциально-термический анализ высокожелезистого красного шлама боксита Тимана после выщелачивания спека, полученного при температуре спекания 300 °С

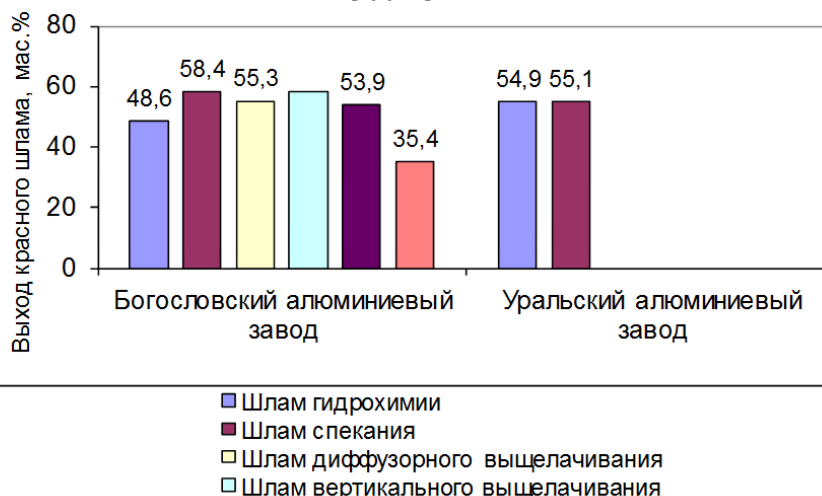


Рисунок 24 – Выход красных шламов различных переделов Богословского и Уральского алюминиевых заводов, %

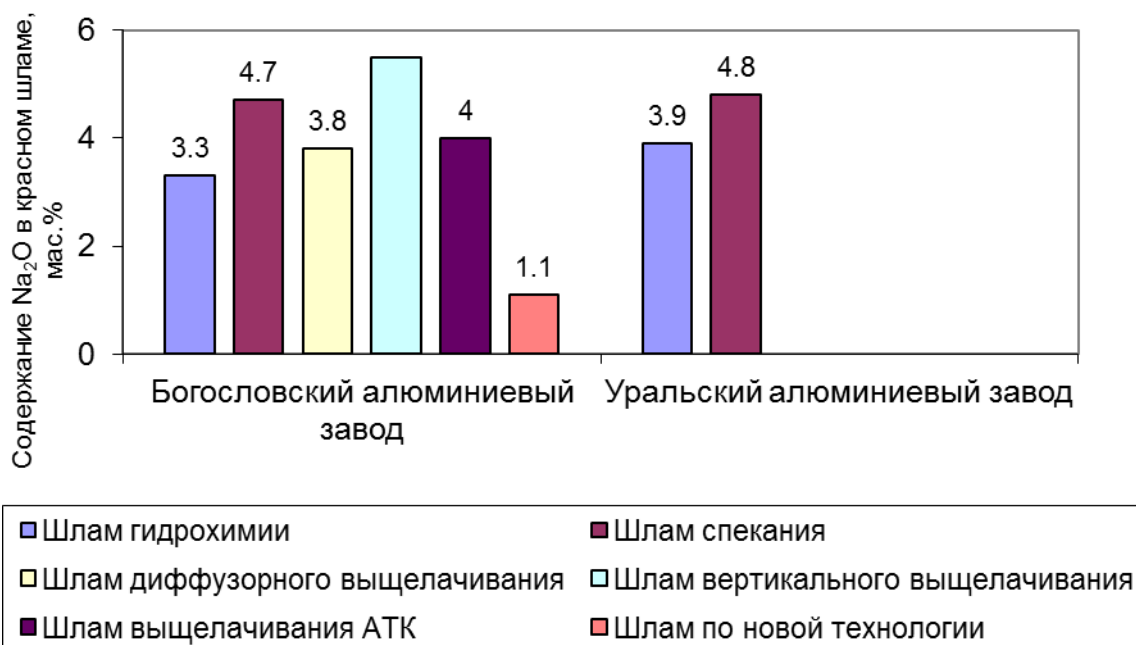


Рисунок 25 – Содержание щелочи в красных шлаках различных переделов Богословского и Уральского алюминиевых заводов, мас. %

На рисунке 26 показана электронная микроскопия высокожелезистого шлама. Четко видны явно выраженные минеральные включения в виде призматических или игольчатых кристаллов, которые мы можем отнести к титансодержащему минералу – рутилу.

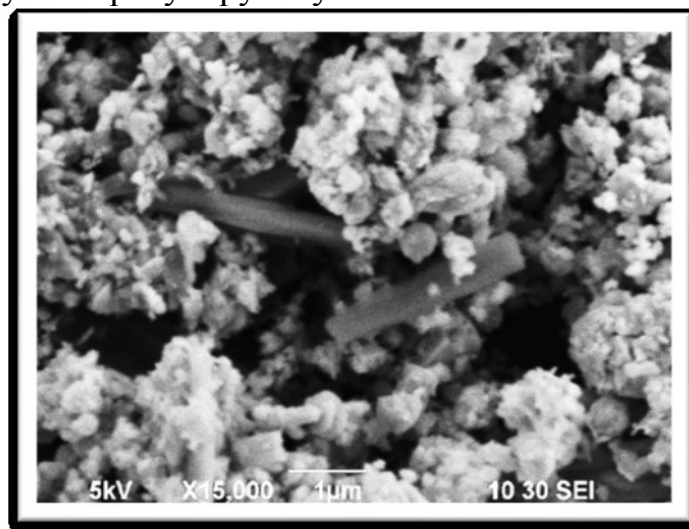


Рисунок 26 – Электронная микроскопия красного шлама

При сравнении рентгенофазового анализа красных шламов, полученных при спекании бокситов Тимана при повышенных температурах спекания (более 400 °С) в обратном растворе, и красных шламов, полученных при спекании Тиманского боксита в обратном растворе при температуре 300 °С (рисунок 27), было замечено существенное отличие основных компонентов их фазового состава. На рентгенофазовом анализе красного шлама, представленном на рисунке 27, появились явно выраженные пики нового минерала маггемита. На рентгенограмме четко видны основные интенсивные отражения (2,514Å; 1,474Å и 2,95 Å), соответствующие данному минералу.

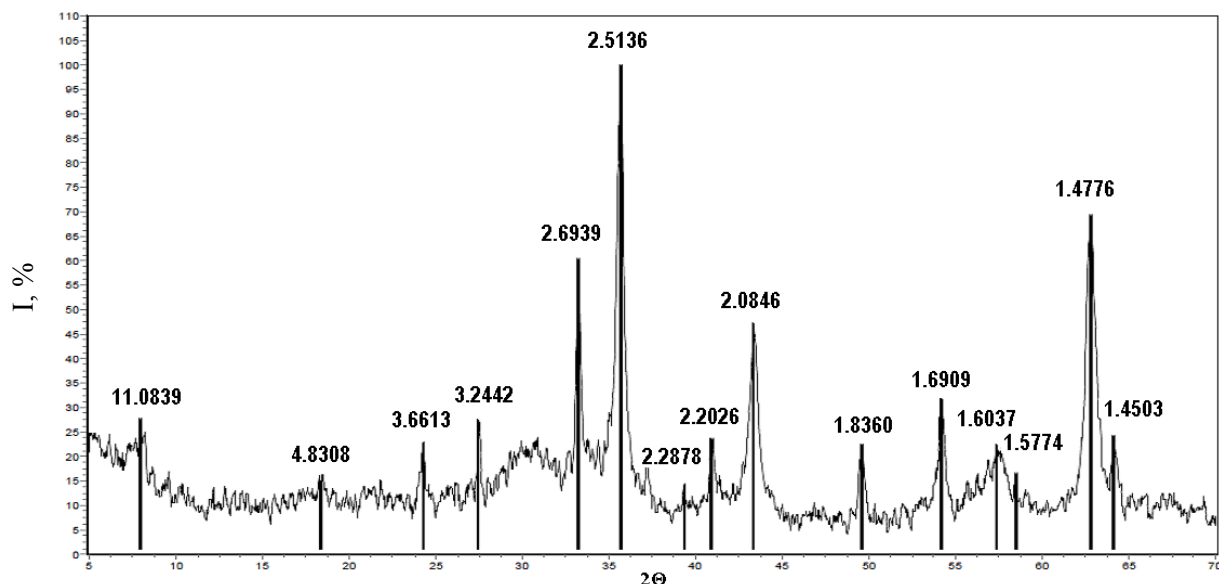


Рисунок 27 – Рентгенофазовый анализ высокожелезистого красного шлама боксита Тиммана

Появление нового минерала говорит об изменении магнитных свойств полученных шламов и перехода их в область повышенной магнитной восприимчивости. Таким образом, впервые было показано, что при спекании бокситового сырья со щелочью при температурах 300 °С, происходит изменение структурных форм железосодержащих минералов в полученных шламах после выщелачивания спека водой по сравнению с шламами, полученными после выщелачивания высокотемпературного спека 2-компонентной шихты (боксит, сода) той же водой. Шламы с повышенным содержанием железа предлагается в дальнейшем использовать в качестве сырья для производства чугуна в черной металлургии.

Положение 5. Комплексная переработка высокожелезистых красных шламов с предварительным извлечением из них до 80 % скандия, иттрия и лантаноидов с получением высокожелезистого, низкощелочного сырья, пригодного для черной металлургии, и концентрата РЗЭ, пригодного для металлургии редких металлов с выделением каждого элемента индивидуально по известным технологиям. В процессе операции восстановления шлама все ценные легирующие компоненты из высокожелезистого красного шлама переходят в состав чугуна, в результате получается так называемый природнолигированный чугун. Шлак, полученный после плавки, обогащен оксидами титана и редкоземельными элементами. В дальнейшем он может быть использован для их выделения по существующим технологиям. Однако применение полученного высокожелезистого красного шлама только для производства чугуна, на наш взгляд, является нерентабельным, так как данный продукт является концентратом редкоземельных элементов. И было бы значительно выгоднее извлечь их него приемлемыми методами РЗЭ и только тогда направить на производство чугуна.

Нами было выдвинуто предположение, что все редкоземельные элементы в процессе низкотемпературного спекания со щелочью ведут себя так же, как

соединения железа и алюминия с образованием $\text{Na}_2\text{OFe}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{OSc}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{OLa}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{OSc}_2\text{O}_3$ и т.д. При выщелачивании спека водой, они ведут себя подобно ферриту натрия. Во время гидролиза происходит образование щелочного раствора и гидроксида РЗЭ. Таким образом, в шламе, наряду с основной массой гидроксида железа образуются гидроксиды редкоземельных металлов $(\text{РЗМ})(\text{OH})_3$, которые хорошо растворяются даже в слабо концентрированных кислотах. При обработке данного шлама слабокислыми растворами серной кислоты (самой приемлемой для промышленного применения) можно перевести все РЗЭ в раствор в виде сульфатных форм. Экспериментально был определен оптимальный режим обработки шлама раствором серной кислоты при $\text{pH} = 2,5 \dots 3,5$, $T = 50 \dots 70$ °С, время обработки 60 минут, отношение Ж: Т = 10:1. Шламы после отмывки их горячей дистиллированной водой сушили и анализировали на содержание в них основных компонентов и РЗЭ. Полученный раствор практически не имел цвета и выглядел, как дистиллированная вода. Извлечение всех РЗЭ, скандия и иттрия из шлама составляло около 80 %. Красный шлак после промывки и сушки имел следующий химический состав, мас. %: $\text{Na}_2\text{O} - 0,3$; $\text{SiO}_2 - 3,2$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 4,1$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 78,9$; $\text{TiO}_2 - 9,8$;). Анализы твердой фазы на микропримеси проводили с применением метода индуктивно связанной плазменной спектрометрии (ICP-MS) на NIOX300D (таблица 6).

Таблица 6 – Содержание малых примесей в обработанном слабой серной кислотой красном шламе (1) и высокожелезистом шламе (2), ppm

| Вид шлама | Li | Be | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Co | Ni | Cu |
|--------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1 | 94,0 | 1,3 | 30,4 | 37594,3 | 329,1 | 319,2 | 4363,0 | 72,2 | 238,2 | 63,7 |
| 2 | 66,3 | 1,5 | 187,5 | 33603,3 | 160,5 | 144,8 | 4808,1 | 62,4 | 182,4 | 62,9 |
| | Zn | Ga | Ge | As | Se | Rb | Sr | Zr | Nb | Mo |
| 1 | 150,0 | 13,6 | 3,3 | 16,1 | 0,6 | н/о | 142,6 | 1518,3 | 139,4 | 4,5 |
| 2 | 163,6 | 7,8 | 0,7 | н/о | 3,9 | 0,1 | 1085,6 | 1664,0 | 54,5 | 0,5 |
| | Ag | Cd | Sn | Sb | Te | Y | Ba | La | Ce | Pr |
| 1 | 3,5 | 1,4 | 24,2 | 26,6 | 0,6 | 23,0 | 55,9 | 99,6 | 558,2 | 34,8 |
| 2 | 1,4 | 0,8 | 14,1 | 16,9 | 0,6 | 241,6 | 95,2 | 430,8 | 847,7 | 48,6 |
| | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb |
| 1 | 102,1 | 16,2 | 2,6 | 10,1 | 1,7 | 6,6 | 1,2 | 3,5 | 0,5 | 3,6 |
| 2 | 184,1 | 36,4 | 6,8 | 12,3 | 4,0 | 25,3 | 5,1 | 15,0 | 2,3 | 15,3 |
| | Lu | Hf | Ta | W | Tl | Pb | Bi | Th | U | Cs |
| 1 | 0,5 | 36,5 | 9,1 | 12,4 | 0,1 | 252,5 | 3,1 | 99,1 | 16,6 | 0,02 |
| 2 | 2,3 | 25,5 | 2,5 | 5,9 | 0,1 | 149,7 | 2,2 | 50,7 | 12,9 | 0,01 |

Извлечение компонентов, выделенных в таблице красным цветом, составляло 75–90 %, единственным компонентом, извлечение которого составило 35 %, был церий.

Полученный сульфатный раствор направляли уже непосредственно на получение концентрата РЗЭ путем нейтрализации его щелочью до $\text{pH}=6 \dots 7$. Данная операция позволяет перевести все редкоземельные элементы в

нерастворимый осадок. Осадок представляет собой мелкодисперсный белый порошок, который хорошо фильтруется и сгущается, что визуально подтверждает отсутствие коллоидных частиц в нем. Данный концентрат в дальнейшем можно отправлять на селективное извлечение РЗЭ по уже существующим технологиям. Одной из физических и химических характеристик полученных шламов явилась их большая магнитная восприимчивость. На рисунке 28 показана дериватограмма данного шлама. Установлено, что оставшаяся часть гидроксида железа красного шлама после слабокислотной его обработки практически полностью переходит в маггемит и магнитные свойства его значительно увеличиваются. Маггемит является ферромагнетиком. Магнитная восприимчивость данного минерала H зависит от его дисперсности и колеблется в пределах 3000–8000.

Результаты химических анализов показывают, что шлам богат содержанием Fe_2O_3 и TiO_2 . Такие шламы предлагается использовать в качестве нового сырья для производства чугуна в черной металлургии. Для сравнения приведём результаты химического анализа одного из образцов концентрата Качканарского ГОК, %: Fe – 65,5; Ti – 1,69; Ca – 0,73; Si – 1,63; V – 0,3 и результаты усредненных химических анализов полученных красных шламов, %: Fe – 58,71; Ni – 0,17; Cr – 0,2; Ti – 4,84; Al – 4,23; Mn – 0,83; V – 0,13; Si – 2,57; Ca – 0,30.

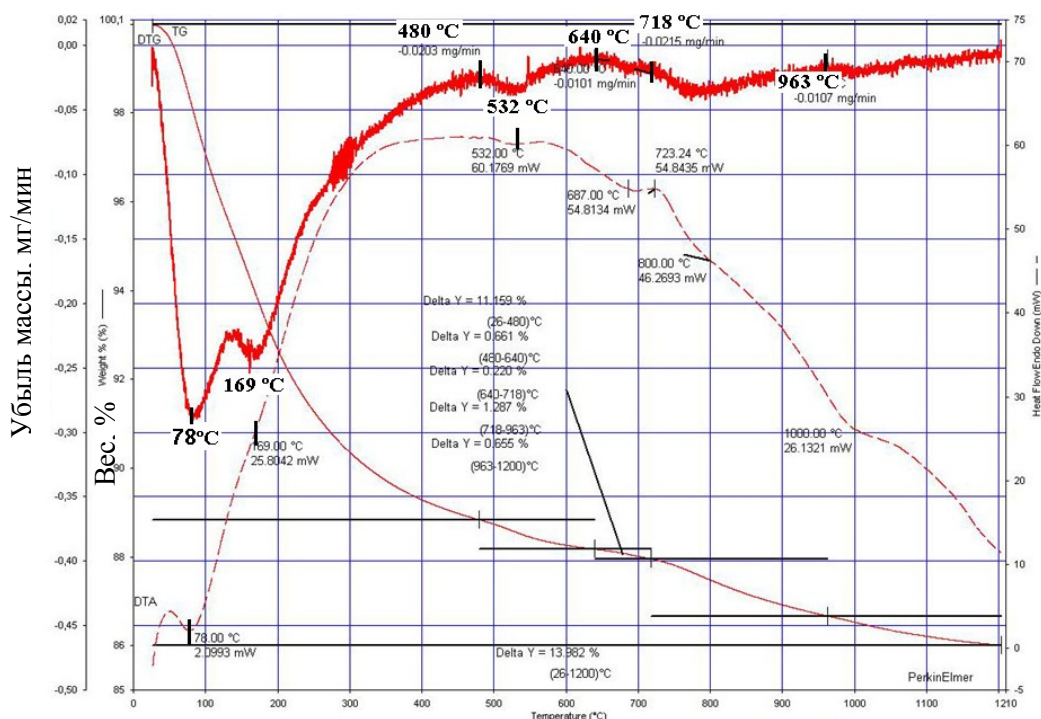


Рисунок 28 – Дериватограмма высокожелезистого красного шлама, полученного после слабокислотной обработки

Сравнение данных показывает, что красный шлам по содержанию железа лишь ненамного уступает товарному концентрату, применяемому в черной металлургии. Таким образом, предложенный способ переработки бокситов позволяет не только значительно повысить извлечение Al_2O_3 из бокситового сырья, снизить потери щелочи с красным шламом за счет удержания

кремнезема в растворе до момента удаления его из шлама, но и открывает возможность решения одной из основных проблем глиноземного производства – комплексной переработки бокситового сырья с получением концентратов для черной металлургии, металлургии РЗЭ и тугоплавких металлов, а также решить серьезную экологическую проблему, связанную с хранением красных шламов на шламовых полях, которые являются до настоящего момента техногенными отходами в связи с отсутствием промышленных технологий их переработки.

В таблице 7 показан химический состав исходного сырья и концентратов, полученных из высокожелезистого красного шлама по предлагаемой технологии комплексной переработки бокситов СТБР.

Данное техническое решение в дальнейшем может быть использовано при создании инновационного экологически чистого металлургического комплекса, отвечающего современным концепциям ведения технологических процессов на металлургических предприятиях.

Укрупненная технологическая схема предлагаемой технологии представлена на рисунке 29.

Таблица 7 – Усредненный химический состав концентратов, полученных по предлагаемой технологии и выход их в кг от тонны перерабатываемого боксита, масс. %

| Наименование продукта | Выход, кг | Химический состав, масс. % | | | | | | |
|-------------------------------------|-----------|----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------------------|--------|--------|
| | | Na ₂ O | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | SiO ₂ | TiO ₂ | Sc | п.п.п. |
| Боксит | 1000 | – | 49,90 | 25,91 | 6,40 | 3,00 | 0,0075 | 12,50 |
| Глинозем | 450 | | 99,80 | | | | | |
| Красный шлам | 365 | 1,24 | 5,25 | 70,80 | 4,20 | 7,23 | 0,0187 | 11,30 |
| Шлам после слабокислотной обработки | 330 | 0,40 | 4,16 | 78,90 | 3,20 | 9,23 | 0,003 | 3,10 |
| Шлак после восстановления железа* | 67 | – | 20,60 | – | 24,75 | 49,5 | – | – |
| Восстановленное железо** | 180 | – | – | – | – | – | – | – |
| Черновой Sc концентрат | 10 | – | – | – | – | – | 0,50 | – |

* Теоретически рассчитанный состав высокотитанистого шлама, полученного после восстановления высокожелезистого красного шлама

** Теоретически рассчитанное количество восстановленного

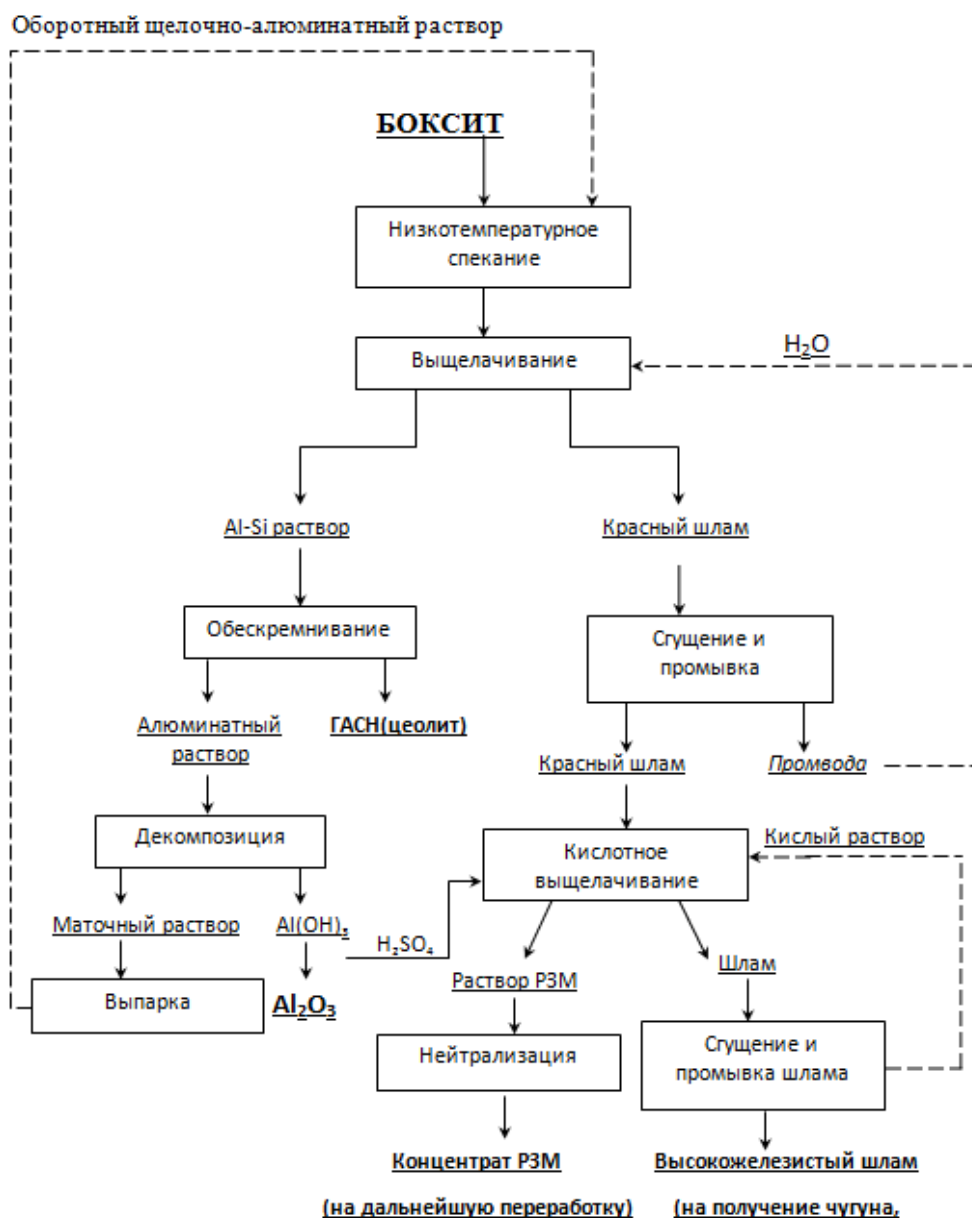


Рисунок 29 – Технологическая схема комплексной переработки бокситового сырья Средне-Тиманского месторождения (альтернативная способу Байера)

Положение 6. Особенности механизма разложения щелочно-алюминатных растворов в присутствии модификаторов с получением неметаллургического гидроксида алюминия, приближающегося по гранулометрическому составу к нанопродукту, а также возможность получения металлургического глинозема. С практической точки зрения, нас интересовали щелочно-алюминатные растворы, полученные после операции обескремнивания в процессе декомпозиции, а также ускорение самого процесса декомпозиции с получением новых видов товарной продукции на глиноземных заводах без существенного изменения технологии. Было показано, что после операции обескремнивания алюмосиликатного раствора происходит небольшое увеличение его каустического модуля (на 0,04 – 0,06 единиц). На процессе декомпозиции это практически не сказывается. Ранее нами была установлена

возможность проведения декомпозиции в новом ламинарном режиме с получением гидроксида алюминия с развитой удельной поверхностью и новой геометрией зерна, в качестве затравки при этом использовали различные соли алюминия. Показано, что процесс заканчивается практически полностью за 24 часа, процент разложения раствора достигал 60 % и полученный гидроксид обладал довольно развитой удельной поверхностью ($30 \text{ м}^2/\text{г}$). Активный оксид алюминия, полученный после термической обработки данного гидроксида алюминия при $T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$, имел удельную поверхность в пределах $130\text{-}150 \text{ м}^2/\text{г}$, что открывает перспективы использования его в различных отраслях промышленности.

Дальнейшее изучение возможности получения высокодисперсного гидроксида алюминия в процессе декомпозиции было проведено в присутствии различных солей алюминия по существующей заводской технологии. Основным критерием для выбора этих солей являлся радиус катиона и радиус аниона соли. Синтетический алюминатный раствор, используемый во всех опытах, получали с заданным каустическим модулем, равным 1,65 ед. Состав приготовленного синтетического алюминатного раствора на протяжении всех опытов не менялся и соответствовал содержанию $\text{Na}_2\text{O}_k = 126 - 130 \text{ г/дм}^3$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 126 - 130 \text{ г/дм}^3$. Установлено, что соли с радиусом катиона меньше и равным радиусу катиона алюминия ($\text{Å}=0,54$), такие как LiCl , MgCl_2 , AlCl_3 , FeCl_3 способствуют ускорению степени разложения раствора с получением процента разложения раствора за 24 ч в пределах 57 % – 71%, а соли с большими размерами катиона, такие как BaCl_2 , CaCl_2 и NaCl совершенно не влияют на данный процесс с полным отсутствием разложения раствора. Далее в опытах использовали в качестве затравки соли фторидов металлов AlF_3 , NaF , MgF_2 ; способностью ускорять процесс декомпозиции обладал только фторид алюминия, в то время как добавка фторида кальция приводит к полному отсутствию разложения щелочно-алюминатного раствора.

Таким образом, проведенные исследования показали принципиальную возможность ускорения разложения щелочно-алюминатных растворов в присутствии различных солей алюминия, причем, при изучении гранулометрического состава полученных продуктов была установлена закономерность, свидетельствующая о полном разрушении затравочного гидроксида алюминия, в качестве которого в экспериментах использовалась промышленная затравка.

В дальнейшем были проведены рентгеноструктурный и термический анализы сравнения промышленного гидроксида алюминия и мелкодисперсных образцов, полученных в лаборатории в присутствии солей фтористого и хлористого алюминия. На рисунке 30 приведен рентгенофазовый анализ данных образцов.

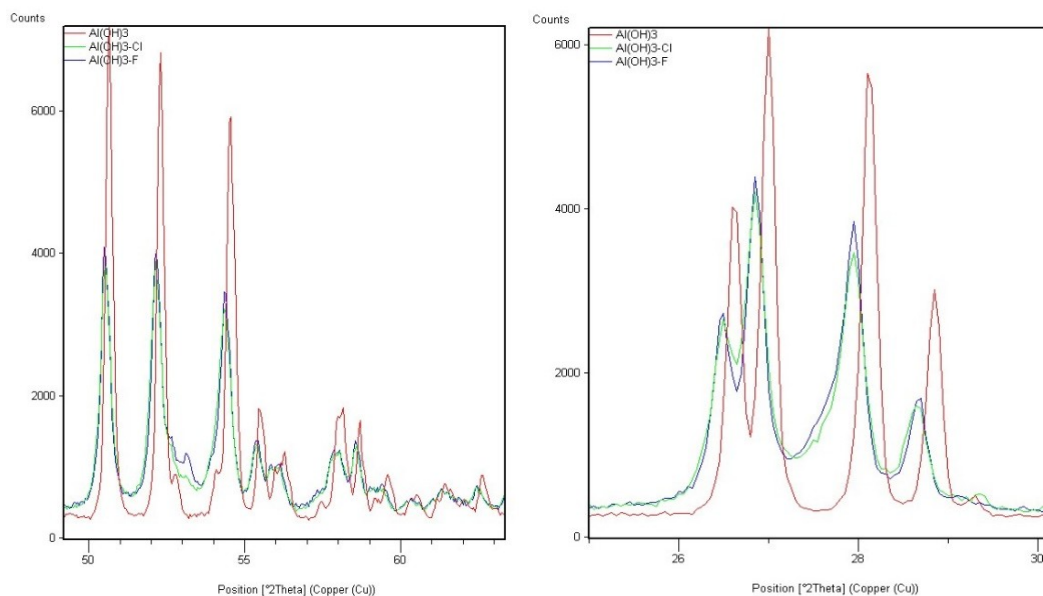


Рисунок 30 – Рентгенофазовый анализ исследуемых образцов в определенной области межплоскостных отражений

Образцы, полученные в присутствии фторида и хлорида алюминия, отличаются от заводского параметрами решетки и размерами кристаллитов. Вероятнее всего, атомы F образуют твердые растворы с $\text{Al}(\text{OH})_3$, что приводит к изменению параметров решетки (в этих образцах периоды несколько меньше). Размеры кристаллитов в чистом образце около 1000 \AA , а в двух других около 500 \AA . Параметры кристаллической решетки: 1) чистый образец: $a=8,622$, $b=5,059$, $c=9,67$, $\beta=94,6$, $V=420$; 2)+Cl: $a=8,692$, $b=5,079$, $c=9,755$, $\beta=94,6$, $V=429$; 3)+F: $a=8,696$, $b=5,077$, $c=9,75$, $\beta=94,6$, $V=429$. Сравнение термического анализа образцов гидроксида алюминия, полученных в присутствии различных солей алюминия, по сравнению с заводским гидроксидом алюминия стабильно показывает, что в них п.п.п. выше в среднем на 1,2-1,5 %. Отсутствие при термическом разложении данных образцов пика бемита $545 \text{ }^\circ\text{C}$ говорит о его ультрамелкодисперсной основе. Объясняя момент разрушения заводской затравки в присутствии фтористой соли алюминия, было выдвинуто предположение, что катионы алюминиевой соли внедряются в октаэдрические пустоты кристаллической структуры гиббсита, создавая интеркаляционные соединения. Даже малое количество добавляемой соли довольно сильно измельчает структуру выделившегося гидроксида алюминия, подтверждая предположение об интеркаляционном внедрении солей алюминия в октаэдрические пустоты кристаллической решетки гиббсита с последующей их деинтеркаляцией с образованием ультрадисперсного материала. Продукт получается мелкодисперсным с развитой удельной площадью поверхности, равной $25 \text{ м}^2/\text{г}$. С применением различных физико-химических методов анализа доказано образование новой модификации гидроксида алюминия с развитой удельной поверхностью и кристаллической решеткой в два раза меньшей, чем у заводского гидроксида.

Далее, мы изучали возможность получения крупнокристаллического оксида алюминия вместо выпускаемого в настоящее время «мучнистого» глинозема путем обработки поверхности продукционного гидроксида алюминия промышленным алюминатным раствором, что позволяет увеличить удельную площадь поверхности и снизить каустический модуль раствора перед декомпозицией за счет частичного растворения поверхностной части затравки каустической щелочью раствора. Были проведены исследования, направленные на изучение зависимости количества фракций -50 мкм в продукте процесса агломерации с использованием в качестве затравки продукционного гидроксида алюминия, обработанного предварительно в алюминатном растворе.

Алюминатный раствор имел следующий состав: $\alpha=1,65$, $C_{\text{Na}_2\text{O}}=140\text{г/дм}^3$, $C_{\text{Al}_2\text{O}_3}=135,4\text{ г/дм}^3$. В растворе производили отмывку продукционного гидрата от примесей в течение 1,5 ч и последующую агломерацию. Отмывка продукционного гидрата осуществлялась при температуре 95 °С, а начальная температура агломерации – 80 °С. Затравочное отношение во всех опытах равнялось 1. На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы. В начальный момент времени при 95 °С происходит растворение части затравки – преимущественно это мелкие частицы. За счет этого и происходит незначительное укрупнение в первые 1,5 ч. По данным измерения удельной площади затравки путем декриптации азота было обнаружено, что несмотря на то, что осадок за первые 1,5 ч укрупняется, его площадь поверхности не уменьшается, а увеличивается с 0,1 до 1 м²/г, следовательно, можно сделать предположение, что при этом растворяется поверхностный слой крупных частиц и увеличивается их шероховатость (дефектность). Известно, чем выше удельная площадь поверхности частиц, тем больше степень их агломерации. В данном случае нам удалось увеличить удельную площадь поверхности продукционного гидроксида алюминия, который практически не агломерируется при стандартных условиях. Поэтому при снижении температуры до 80 °С, несмотря на прекращение растворения, наблюдается укрупнение продукта. Первые два часа укрупнение незначительно, так как в данный период раствор еще только остывает до 80 °С. В дальнейшем наблюдается линейное увеличение крупности независимо от начального гранулометрического состава. Подтверждено, что на степень агломерации большее влияние оказывает не крупность частиц, а именно удельная площадь поверхности, которая увеличивается с уменьшением частиц. Количество фракции – 50 мкм удалось снизить с 26,7 до 10 %.

На основании полученных результатов предложена следующая технологическая схема процесса декомпозиции, которая позволит получать как крупнокристаллический глинозем, так и нанопорошок оксида алюминия (рисунок 24).

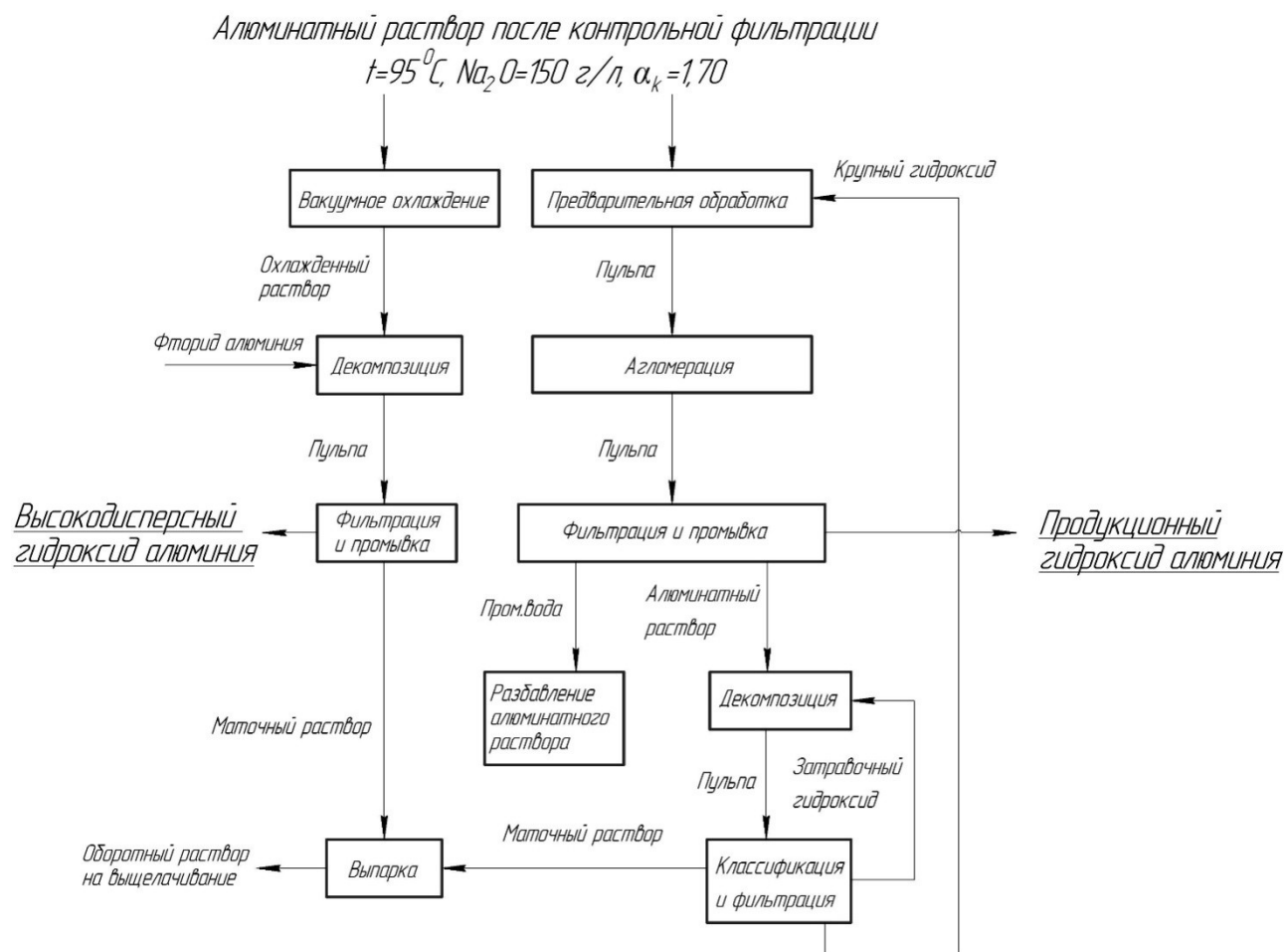


Рисунок 31 – Технологическая схема получения металлургического и высокодисперсного гидроксида алюминия

Заключение

Представленная диссертация является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором теоретических и экспериментальных исследований разработаны и научно обоснованы новые технологические решения комплексной переработки бокситового сырья, позволяющие решить проблему образования и накопления отходов глиноземного производства – красных шламов. Показана возможность повышения технологических показателей существующей технологии производства глинозема за счет ее упрощения, приводящей к снижению материальных потоков и энергетических затрат. Выполненные научные исследования составляют основу эффективных технологий получения новых видов товарной продукции, позволяющих решить тем самым основную задачу, стоящую перед отраслью в настоящий момент, диверсификацию производства.

Основные научные и практические результаты работы

1. Изучена кинетика выщелачивания нового вида бокситового сырья Средне-Тиманского месторождения. С применением метода математического планирования с учетом найденных коэффициентов регрессии и проверки их на значимость, было выведено уравнение регрессии в зависимости от изучаемых факторов. Проведенные исследования с применением математического

моделирования данного процесса позволили установить оптимальные параметры выщелачивания заданного вида сырья. Оптимальное значение извлечения глинозема 87,98 % при времени выщелачивания 120 мин, температуре технологического процесса 239,5 °С и концентрации оборотного раствора по щелочи 214,4 г/дм³, что позволяет работать в производственных условиях на средних щелоках и значительно снизить в дальнейшем нагрузку на выпарные батареи. Расчеты энергии активации процесса позволяют сделать вывод о протекании реакции в первоначальный момент в кинетической области с переходом ее в конце технологического цикла в диффузионную.

2. Доказана и подтверждена разовыми опытами возможность совместного выщелачивания бокситов СТБР и спеков 2-компонентной шихты УАЗа на новом виде сырья. Данная технология позволяет существенно упростить аппаратно-технологическую схему завода, увеличить технологические показатели по сквозному извлечению глинозема и сократить потери щелочи с красным шламом.

3. Установлена возможность процесса декарбонизации известняка, поступающего ранее в обжиговые печи для получения извести, используемой в дальнейшем при автоклавном выщелачивании бокситов в ветви Байера, при спекании ее совместно с двухкомпонентной шихтой в трубчатых печах и дальнейшим выщелачиванием полученного общего материала в гидрхимическом переделе совместно с бокситами СТБР по предлагаемой технологии совместного выщелачивания бокситов и спеков.

5. Подтверждена возможность удержания кремнезема в низкомодульном щелочно-алюминатном растворе длительное время при выщелачивании спеков 2-компонентной шихты бокситов СТБР алюминатным раствором, что позволяет отделить красный шлам от алюмосиликатного раствора без протекания вторичных потерь, с последующим выделением из него ГАСН типа цеолита, который может являться дополнительным товарным продуктом для завода. Разработана технологическая схема данной технологии, рассчитан ожидаемый экономический эффект, показавший ее рентабельность.

6. Разработана усовершенствованная схема комбинированного способа Байер-спекание (параллельный вариант) на основе совместного выщелачивания бокситов и спеков, монтаж которой осуществляется в настоящий момент на Богословском алюминиевом заводе. Получен акт проведения укрупненных испытаний с ожидаемым экономическим эффектом, который показал снижение себестоимости выпускаемого глинозема на 778,8 руб/тонну.

7. Показана возможность получения железа из существующих отвальных красных шламов глиноземного производства с использованием для составления шихты для плавки забалансовых бокситов и отходов черной металлургии – колошниковых шламов. Проведен анализ газопылевых выбросов при плавке железорудных материалов в сравнении с нормами ПДК. Показано, что содержание в выбросах азот- и серосодержащих веществ находится в пределах ПДК рабочей зоны. Приближается к предельному, но остается меньше последнего содержание твердого углерода (сажи) и фтора. Изучен вопрос распределения редкоземельных элементов при плавке железорудных

материалов по предлагаемому варианту. Установлена возможность выделения из полученного шлака, после его гидрохимической переработки концентрата РЗЭ с содержанием 6-7 кг/т.

8. Впервые, с применением физико-химических основ комплексной переработки бокситового сырья, теоретически обоснован и экспериментально подтвержден новый (альтернативный способу Байера) способ переработки бокситов, основанный на безавтоклавном их вскрытии, путем низкотемпературного спекания со щелочью. В качестве основных реагентов в исследованиях применяли как чистую каустическую щелочь, так и щелочь, содержащуюся в оборотном растворе.

9. Впервые исследованы фазовые превращения твердофазных реакций образования алюминатов, ферритов и силикатов натрия при низкотемпературном спекании бокситов со щелочью. Проведены термодинамические расчеты изменения свободной энергии Гиббса их образования в интервале температур 100-300 °С. Доказано, что данные реакции проходят полностью. Достоверность сделанных выводов подтверждается совпадением расчетных данных с результатами физико-химических методов анализа.

10. Исследован механизм и кинетика протекания данных твердофазных реакций. Рассчитана $E_{акт}$ получения основного компонента спека – алюмината натрия из бемита. $E_{акт} = 19,45$ кДж/моль, что соответствует диффузионной области. Таким образом, процесс протекает в диффузионном режиме и скорость твердофазной реакции образования алюмината натрия определяется факторами, влияющими на данный процесс.

11. Экспериментально подтверждено, что выщелачивание полученных спеков водой при температуре до 95 °С, позволяет удерживать в растворе кремнезем вплоть до отделения алюмосиликатного раствора от красного шлама. Установлена возможность обескремнивания алюмосиликатного раствора с получением гидроалюмосиликата натрия типа цеолита и алюминатного раствора, отправляемого в дальнейшем на операцию декомпозиции по существующей технологии.

12. Впервые исследован механизм изменения фазового состава красных шламов в зависимости от способа их получения. Установлена оптимальная температура спекания боксита со щелочью оборотного раствора с получением после выщелачивания спека водой – высокожелезистых шламов с содержанием Fe_2O_3 в них 70 – 80 %, обладающих высокой магнитной восприимчивостью за счет образования новых соединений акагенита, а в дальнейшем и маггемита.

13. Впервые экспериментально изучены и определены оптимальные условия выделения из данного шлама РЗЭ путем обработки его слабокислыми растворами серной кислоты при рН раствора 2,5...3,5, $T=50 - 70$ °С, времени обработки 60 мин, отношение Ж: Т = 10:1. Данная операция позволяет выделить из него в раствор до 80 % скандия, иттрия и всех сопутствующих лантаноидов до момента попадания высокожелезистого шлама в черную металлургию.

14. Показан вариант выделения из полученного раствора черного скандиевого концентрата совместно с концентратом редкоземельных элементов, путем нейтрализации его щелочью до $pH=6...7$ ед. с возможностью дальнейшей его переработки по существующим технологиям и получением каждого РЗЭ отдельно.

15. На основе предложенных технологических решений разработана принципиально новая технология комплексной переработки бокситового сырья с получением товарных концентратов для черной металлургии, металлургии редких и тугоплавких металлов. Внедрение данной технологии обеспечит возможность снижения количества отходов глиноземного производства – красных шламов, с последующей возможностью их полной ликвидации. Разработанное техническое решение на практике может быть использовано при создании инновационного экологически чистого металлургического комплекса, отвечающего современным концепциям ведения технологических процессов на металлургических предприятиях. Проведенная предварительная экономическая оценка предлагаемой технологии показала ее высокую рентабельность.

16. Доказана возможность ускорения декомпозиции щелочно-алюминатных растворов в присутствии ряда неорганических солей, которые при взаимодействии с щелочно-алюминатным раствором образуют мелкодисперсный гидроксид алюминия с высокой удельной площадью поверхности (более $30 \text{ м}^2/\text{г}$). Установлено, что добавка фторида алюминия при декомпозиции в присутствии затравки приводит к осаждению высокодисперсного продукта с разрушением самой затравки. При определенных условиях, а именно добавки фторида алюминия более $3 \text{ г}/\text{дм}^3$, $\alpha_k \leq 1,5$, $\text{Na}_2\text{O} = 150 \text{ г}/\text{дм}^3$, образуется гидроксид алюминия крупностью менее 1 мкм . Была высказана гипотеза механизма действия фторида алюминия и других солей алюминия при получении мелкодисперсного гидроксида как интеркаляционное внедрение их в кристаллическую решетку гиббсита с последующей их деинтеркаляцией.

17. Установлено, что после предварительной обработки производственного гидроксида алюминия в алюминатном растворе при $95 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение $1,5 \text{ ч}$ удельная площадь поверхности может быть увеличена в 10 раз. Производственный гидроксид алюминия с повышенной удельной площадью поверхности подвергается агломерации. Количество фракции – 50 мкм может быть снижено с $26,7\%$ до 10% .

18. Разработана аппаратурно-технологическая схема процесса декомпозиции, позволяющая получать в одном технологическом цикле, как крупнозернистый, так и мелкодисперсный оксид алюминия.

Перспективы дальнейшей разработки темы

Учитывая положительные результаты исследований и укрупненных технологических испытаний, приведенных в диссертационной работе, можно рекомендовать применение разработанных технологических приемов усовершенствования комбинированной схемы Байер-спекания (параллельный вариант) на глиноземных заводах Урала. Далее планируется продолжить

исследования в области комплексной переработки любого вида глиноземсодержащего сырья с применением разработанной альтернативной технологии способа Байера, ведущей к ликвидации шламоотвалов и снижению к минимуму негативного воздействия на окружающую среду работы глиноземных предприятий. Дальнейшее всестороннее изучение возможности переработки низкокачественного алюминийсодержащего сырья позволит существенно расширить сырьевую базу глиноземного производства.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих печатных работах:

Статьи в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК:

1. Логинова И.В. Восстановительная плавка красных шламов глиноземного производства/ Ю.Н. Логинов, И.В. Логинова, С.П. Буркин, А.А. Щипанов // Сталь. – 1998. – № 8. – С. 74 – 77. (0,66 п.л. / 0,17 п.л.).

2. Логинова И.В. Переработка железоглиноземистых отходов предприятий Урала / И.В. Логинова, В.А. Лебедев, А.В. Лукинских, В.Н. Корюков // Цветные металлы. – 2000. – №9. – С. 54-57. (0,66 п.л. / 0,17 п.л.).

3. Логинова И.В. Получение новых продуктов на глиноземных заводах Урала / И.В. Логинова, С.В. Фомин // Цветные металлы. – 2000. – № 9. – С. 58-59. (0,33 п.л. / 0,17 п.л.).

4. Логинова И.В. Повышение комплексности переработки Средне-Тиманских бокситов / И.В. Логинова, В.А. Лебедев, С.Ф. Ордон, А.В. Кырчиков // Цветные металлы. – 2010. – №7. – С.45-48. (0,66 п.л. / 0,17 п.л.).

5. Логинова И.В. Разложение щелочно-алюминатного раствора с использованием сульфата алюминия в операции декомпозиция / И.В. Логинова, А.А. Шопперт // Цветные металлы. – 2012. – № 8. – С. 46-49. (0,66 п.л. / 0,33 п.л.).

6. Логинова И.В. Изучение вопроса комплексной переработки бокситов Средне-Тиманского месторождения / И.В. Логинова, А.В. Кырчиков, В.А. Лебедев, С.Ф. Ордон // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 2013. – № 1. – С.27-32. (0,8 п.л. / 0,2 п.л.).

Loginova I.V. Investigation into the Question of Complex Processing of Bauxites of the Srednetimanskoe Deposit. I.V. Loginova, A.V. Kyrchikov, V.A. Lebedev, S.F. Ordon. Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2013. – Vol. 54, №2. – P.143-147.

7. Логинова И.В. Получение активного гидроксида алюминия и его использования для производства мелкодисперсного глинозема / И.В. Логинова, А.А. Шопперт // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 2014. – № 2. – С.34-36. (0,5 п.л. / 0,25 п.л.).

Loginova I.V. Preparation of Active Aluminum Hydroxide and Its Use for Production of Finely Dispersed Alumina. I.V. Loginova., A.A. Shoppert. Russian Journal of Non Ferrous Metals. – 2014. – Vol. 55, № 3. – P.234-237.

8. Логинова И.В. Получение активного оксида алюминия и низкоплавкого электролита / В.Н. Письмак, И.В. Логинова // Известия вузов. Цветная металлургия. Спецвыпуск. – 2015. – С.21-25. (0,8 п.л. / 0,4 п.л.).

9. Логинова И.В. Влияние добавки пыли электрофильтров печей спекания на совместное выщелачивание бокситов и спеков / И.В. Логинова, А.А. Шопперт, Л.И. Чайкин // Металлург. – 2015. – № 8. – С. 64-68. (0,7 п.л. / 0,23 п.л.)

Loginova I.V. Effect of addition of electrostatic dust from sintering furnaces on joint leaching of bauxites and cakes. / I.V. Loginova, A.A. Shoppert, L.I. Chaykin // Metallurgist. – 2015. – Vol.59, № 7. – P.698-704.

10. 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. 67-69. (0,5 п.л. / 0,1 п.л.).

11. Логинова И.В. Извлечение редкоземельных металлов при комплексной переработке диаспор-бемитовых бокситов / И.В. Логинова, А.А. Шопперт, Л.И. Чайкин // Металлург. – 2016. – № 2. – С. 70-74. (0,3 п.л. / 0,1 п.л.).

12. Логинова И.В. Изучение физико-химических свойств возвратной пыли печей спекания бокситовых шихт / И.В. Логинова, А.А. Шопперт, Л.И. Чайкин // Вестник ИрГТУ. – 2016. – № 2. – С. 100-106. (0,8 п.л. / 0,26 п.л.).

Авторские свидетельства и патенты:

13. Патент РФ № 2360865. Способ переработки бокситов на глинозем / И.В. Логинова, Ю.Н. Логинов, Л.И. Чайкин, А.А. Молочков. Оpubл.10.07.2009 г. Бюл. № 19.

14. Патент РФ № 2361815. Способ переработки глиноземсодержащего сырья / И.В. Логинова, Ю.Н. Логинов, М.Н. Овчинникова. Оpubл. 20.07.2009 г. Бюл. № 20

15. Патент РФ № 2245371. Способ переработки красного шлама глиноземного производства/ Е.А. Коршунов, С.П. Буркин, Ю.Н. Логинов, И.В. Логинова, Е.А. Андрюкова, В.С. Третьяков. Оpubл. 27.01.2005 г. Бюл. №3.

16. Патент РФ № 2232716. Способ переработки бокситов на глинозем / И.В. Логинова, Ю.Н. Логинов, С.Ф. Ордон, В.А. Лебедев. Оpubл. 20.07.2004 г. Бюл. № 3.

17. Патент РФ № 2447023. Способ переработки глиноземсодержащего сырья / И.В. Логинова, Ю.Н. Логинов, А.А. Шопперт. Оpubл. 10.04.2012 г. Бюл. № 10.

18. Патент РФ № 2483025. Способ переработки глиноземсодержащего сырья / И.В. Логинова, Ю.Н. Логинов, А.А. Шопперт. Оpubл. 27.05.2013 г. Бюл. № 15.

19. Патент РФ № 2489354. Способ переработки глиноземсодержащего сырья / И.В. Логинова, Ю.Н. Логинов, А.А. Шопперт. Оpubл. 10.08.2013 г. Бюл. № 22.

20. Патент РФ № 2490208. Способ переработки глиноземсодержащего сырья / И.В. Логинова, Ю.Н. Логинов, А.А. Шопперт. Оpubл. 20.08.2013 г. Бюл. № 23.

21. Патент РФ № 2494965. Способ переработки бокситов на глинозем / И.В. Логинова, Ю.Н. Логинов, А.В. Кырчиков. Оpubл. 10.10.2013 г. Бюл № 28.

Другие публикации:

22. Логинова И.В. Колошниковые и красные шламы металлургии / Ю.Н. Логинов, С.П. Буркин, И.В. Логинова // Рынок вторичных металлов. – 2004. – №2. – С.55-56. (0,15 п.л. / 0,05 п.л.).

23. Логинова И.В. Получение новых продуктов на глиноземных заводах Урала / И.В. Логинова, С.В. Фомин, С.В. Поляков // Тезисы докладов III Международной конф. «Аватерра» (14-17 ноября, 2000) СПб., 2000. – С.200. (0,1 п.л. / 0,03 п.л.).

24. Логинова И.В. Технологический вариант переработки бокситов на глинозем / И.В. Логинова, В.А. Лебедев, Ю.Н. Логинов, С.Ф. Ордон // 15 Международный симпозиум ICSOBA-2004 «Алюминиевая промышленность в мировой экономике: проблемы и перспективы развития». С-Пб: Аватерра, 2004. – С.83 - 86 (0,4 п.л. / 0,1 п.л.).

25. Логинова И.В. Новые технологии в металлургии алюминия / И.В. Логинова, В.А. Лебедев, С.Ф. Ордон, В.Н. Письмак // Сборник докладов XI международной конференции «Алюминий Сибири-2005». Красноярск: Институт цветных металлов и золота, 2005. – С.219-222. (0,2 п.л. / 0,04 п.л.).

Loginova I.V., Lebedev V.A., Ordon S.F, Pismak V.N. New technologies in aluminium metallurgy / Loginova I.V., Lebedev V.A., Ordon S.F, Pismak V.N. // Сборник докладов XI международной конференции «Алюминий Сибири-2005». Красноярск, 2005. С 219-222 (0,2 п.л. / 0,05 п.л.).

26. Логинова И.В. Изучение возможности переработки Тиманских бокситов/ И.В. Логинова, Ю.Н. Логинов, В.А. Лебедев, С.Ф. Ордон, Н.П. Пенюгалова // Труды Международной научно-практической конференции «Металлургия легких металлов. Проблемы и перспективы». М: МИСиС, 2006. – С.173-174. (0,1 п.л. / 0,02 п.л.).

27. Логинова И.В. Изучение кинетики выщелачивания Тиманских бокситов/ И.В. Логинова, И.С. Закусиллов // Сборник материалов Международной научно-технической конференции «Алюминий Сибири-2008». – Красноярск: Институт цветных металлов и золота, 2008. – С.378-382. (0,6 п.л. / 0,3 п.л.).

28. Логинова И.В. Утилизация возвратной пыли электрофильтров спекательного передела глиноземного производства / И.В. Логинова, Л.И. Чайкин // Сборник тезисов докладов Международной научно-практической конференции «Металлургия цветных металлов. Проблемы и перспективы». М.: МИСиС, 2009. – С.146-147. (0,2 п.л. / 0,1 п.л.).

29. Логинова И.В. Новые направления в области производства глинозема / И.В. Логинова // Сборник трудов I Международной интерактивной научно-практической конференции «Инновации в материаловедении и металлургии». – Екатеринбург: УрФУ, 2011. – С.50-53 (0,3 п.л.).

30. Логинова И.В. Получения сырья для черной металлургии из промышленных отходов глиноземного производства / А.В. Кырчиков, И.В. Логинова, // Сборник трудов I Международной интерактивной научно-практической конференции «Инновации в материаловедении и металлургии». – Екатеринбург: УрФУ, 2011. – С.70-75. (0,4 п.л. / 0,2 п.л.).

31. Логинова И.В. Изучение вопроса без автоклавного вскрытия бокситов Средне-Тиманского месторождения/ А.В. Кырчиков, И.В. Логинова // Сборник трудов I Международной интерактивной научно-практической конференции «Инновации в материаловедении и металлургии». – Екатеринбург: УрФУ, 2012. – С.54-58. (0,4 п.л. / 0,2 п.л.).

32. Логинова И.В. Изучение возможности переработки Средне-Тиманских бокситов на глинозем и чугун / И.В. Логинова, А.В. Кырчиков //Сборник международной научно-технической конференции молодых ученых и специалистов «Актуальные вопросы металлургии цветных металлов». Красноярск: СФУ, 2011. – С. 59-60. (0,2 п.л. / 0,1 п.л.).

33. Логинова И.В. Усовершенствование технологических процессов производства глинозема по способу Байер-спекание / И.В. Логинова, Л.И. Чайкин // Материалы II Международной интерактивной научно-практической конференции «Инновации в материаловедении и металлургии» Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2012, – С.216-219. (0,3 п.л./ 0,15 п.л.).

34. Логинова И.В. Изучение влияния поверхности затравочного гидроксида алюминия на разложение щелочно-алюминатного раствора / И.В. Логинова, А.А. Шопперт // Материалы II Международной интерактивной научно-практической конференции «Инновации в материаловедении и металлургии» Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та., 2012, – С.194-195 (0,2 п.л. / 0,1 п.л.).

35. Логинова И.В. Исследование технологии переработки бокситов Тимана и СУБРа на основе автоклавного выщелачивания и низкотемпературного спекания / И.В. Логинова, С.Ф. Ордон // Материалы II Международной интерактивной научно-практической конференции «Инновации в материаловедении и металлургии». Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2012. – С. 227 - 228 (0,2 п.л. / 0,1 п.л.).

36. Логинова И.В. Переработка отходов глиноземного производства / И.В. Логинова, А.А. Шопперт, И.С. Медянкина // Материалы III Международной интерактивной научно-практической конференции «Инновации в материаловедении и металлургии» Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2015. – С.174-177 (0,2 п.л. / 0,07 п.л.).

Учебные пособия:

37. Логинова И.В. Производство глинозема/ И.В. Логинова, А.В. Кырчиков. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2010. 186с. (10,8 п.л. / 5,4 п.л.).

38. Логинова И.В. Аппаратурно-технологические схемы в производстве глинозема/ И.В. Логинова, А.В. Кырчиков. Екатеринбург: УРФУ, 2012. 233с. (13,6 п.л. / 6,8 п.л.).

39. Логинова И.В. Технология производства глинозема / И.В. Логинова, А.В. Кырчиков, Н.П. Пенюгалова. Екатеринбург: УРФУ, 2015. 335 с. (19,53 п.л. / 9,8 п.л.).