

## Активирующий эффект углерода при спекании известняково-каолиновой шихты

УДК 666.1.031.11:553.612

**А. Б. Элдиб**, аспирант кафедры металлургии<sup>1</sup>, кафедра горного дела и нефти, инженерный факультет<sup>2</sup>, эл. почта: s175000@stud.spmi.ru

**В. Н. Бричкин**, зав. кафедрой металлургии<sup>1</sup>, докт. техн. наук, эл. почта: Brichkin\_VN@pers.spmi.ru

**В. Г. Поваров**, ведущий научный сотрудник Центра коллективного пользования<sup>1</sup>, докт. хим. наук, эл. почта: povarov\_vg@pers.spmi.ru

**Р. В. Куртенков**, ассистент кафедры металлургии<sup>1</sup>, канд. техн. наук, эл. почта: Kurtenkov\_RV@pers.spmi.ru

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия.

<sup>2</sup> Аль-Азхар университет, Каир, Египет.

Приведены результаты исследования активирующего воздействия углерода на показатели спекания двухкомпонентной известняково-каолиновой шихты и последующей гидрометаллургической переработки спека. Пробу древесного угля и обожженных анодов алюминиевых электролизеров добавляли к смеси каолиновой руды и известняка до содержания 1÷4 % углерода в шихте. Брикетированные шихты спекали в установленном технологическом режиме – с постоянной скоростью нагрева и охлаждением материалов при температуре изотермической выдержки в диапазоне 1250÷1360 °С. Оценку температуры фазовых превращений и величин тепловых эффектов выполняли методом термогравиметрического анализа (TGA) и дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC). Фазовый состав спеков изучали методом рентгенодифракционного анализа (XRD), а фракционный состав образцов спека, формирующийся в результате процесса саморассыпания, исследовали методом лазерного микроанализа. Образцы спеков естественной крупности и без дополнительного измельчения подвергали содовому выщелачиванию в однотипных технологических условиях по температуре и продолжительности процесса, начальной концентрации твердого в пульпе, составу и концентрации раствора. Отфильтрованные и промытые дистиллированной водой шламы, полученные при выщелачивании спеков, исследовали методом XRD для определения фазового состава и методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии (XRF) для установления химического состава. Извлечение оксида алюминия в раствор оценивали на основании содержания  $Al_2O_3$  в спеке и шламе. Результаты экспериментальных исследований показали, что наибольший рост извлечения оксида алюминия из каолиновой руды составляет более 7 % при содержании углерода в шихте от 1,5 до 3,0 % в зависимости от природы углеродистого материала. Дальнейший рост доли соответствующей углеродистой добавки в шихту вызывает снижение извлечения  $Al_2O_3$ , что связано с образованием трудновскрываемого муллита. При этом активирующая роль углеродистой добавки имеет термодинамическую, энергетическую и кинетическую природу, объясняющую более полное усвоение извести с образованием конечных продуктов и снижение метастабильной устойчивой  $\beta$ -формы  $C_2S$ . Последнее вызывает ее ускоренный переход в термодинамически устойчивую  $\gamma$ -модификацию  $C_2S$ , повышенное самоизмельчение спека и заметную аморфизацию продуктов спекания.

Исследования проводили с привлечением лабораторной базы Центра коллективного пользования Горного университета.

**Ключевые слова:** каолиновые руды, известняково-каолиновая шихта, спекание, добавка углерода, фазовые превращения, активация, саморассыпание, извлечение оксида алюминия.

**DOI:** 10.17580/tsm.2020.07.02

### Введение и постановка задачи

Алюминиевая промышленность относится к одному из наиболее быстрорастущих секторов экономики мира, особенно среди развивающихся стран. Ожидается, что увеличение мирового спроса на оксид алюминия, объем производства которого в настоящее время составляет более 160 млн т/год, приведет к постепенному исчерпанию месторождений высококачественных бокситов, которые в настоящее время являются основным сырьевым источником для производства глинозема и алюминия. Это стимулирует постоянно возрастающий интерес к получению глинозема из низкосортных бокситов и небокситового сырья различной минералогической природы и происхождения

[1–3]. При этом с технологических позиций заметную альтернативу высококачественным бокситам представляют такие минеральные ресурсы, как нефелиновые породы, низкокачественные бокситы, глины и каолиновые руды, алунитовые и дистен-силлиманитовые руды, золы уноса угольных электростанций и другие алюминийсодержащие материалы природного и техногенного происхождения [4–7].

Глинистые минералы являются термостойкими, экологически чистыми и недорогими природными материалами с достаточно высоким содержанием  $Al_2O_3$  (25÷40 %), что обеспечивает их конкурентные преимущества при синтезе ряда востребованных продуктов, к которым относятся мезопористый и активный

$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , оксид и гидроксид алюминия высокой чистоты, псевдобемит и другие материалы [8–10]. Среди различных видов бесщелочных алюмосиликатов каолинит является наиболее привлекательным для производства глинозема металлургических сортов благодаря высокому содержанию оксида алюминия — до 35–38 % и относительно низкому содержанию примесей, широкому распространению и достаточно большим разведанным запасам, в том числе в регионах с ограниченным количеством бокситов или их полным отсутствием [2, 7, 11].

Хорошо известно, что показатели переработки алюминийсодержащего сырья наиболее востребованным способом Байера определяются величиной кремниевого модуля ( $\mu_{\text{Si}}$ ), однозначно устанавливающим теоретическое извлечение  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в щелочной раствор [12]. Ввиду низкой величины  $\mu_{\text{Si}}$  для глин и каолиновых руд, не выше 0,85, их переработка способом Байера технически не возможна, и в настоящее время преимущественно ориентируются на использование кислотных способов [2, 13, 14]. В то же время повышение реакционной способности каолинита и его близких аналогов в результате термической дегидратации с образованием метакаолина и других аморфных продуктов создает условия, необходимые для химического разделения компонентов в щелочной среде и повышения эффективности кислотного вскрытия [15–17]. Известные способы переработки высококремнистого алюминийсодержащего сырья, в том числе реализованные или опробованные в промышленном масштабе, основаны на переводе кремнезема в труднорастворимые соединения. Это привело к глубокой научной проработке разнообразных технологических решений, в основе которых лежит образование ортосиликата кальция  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  ( $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ), двойных натриево-кальциевых силикатов, гидрогранатов кальция и других малорастворимых силикатов [7, 11, 12, 15].

Современная теория и практика переработки каолиновых руд сухим способом базируется на использовании процесса спекания двух-, трехкомпонентных шихт на основе каолинита, известняка и соды (в составе трехкомпонентной шихты) с образованием ряда алюминийсодержащих фаз  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  (CA),  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ) и  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  (NA), доступных для вскрытия содовыми или содово-щелочными растворами [7, 18]. При этом технологический процесс производства глинозема состоит из последовательно осуществляемых операций, включающих активацию сырья или его термохимическую подготовку, кислотное или щелочное вскрытие сырья с отделением элементов пустой породы в составе шлама от продукционного раствора, выделение алюминийсодержащих продуктов из раствора и их дополнительную обработку с получением глинозема [2, 17, 19–21]. Среди этих процессов механическая и термическая активация каолинита, а также его термохимическая подготовка

играют ключевую технологическую роль, обеспечивая интенсификацию процесса и полноту вскрытия сырья [15, 17, 22–25]. Ранее выполненные исследования показывают, что применительно к переработке нефелинов и особенно высокожелезистого сырья (бокситов и красных шламов) введение в состав шихты ограниченного количества углеродистой добавки дает заметный положительный результат, обеспечивающий повышенное извлечение щелочных компонентов и оксида алюминия [21, 26]. Достижимый при этом эффект связывается с восстановлением  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$  или элементного состояния, что препятствует образованию трудновскрываемых алюмоферритов кальция и обеспечивает повышенное извлечение компонентов спека в раствор. С учетом сложных фазовых превращений, происходящих при спекании двухкомпонентной известняково-каолиновой шихты и охлаждении спека, высокой чувствительности саморассыпания спека к составу примесных компонентов исследование роли углерода представляет существенный интерес для понимания природы фазовых превращений в системе  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  и возможности их использования в целях повышения эффективности переработки каолинового сырья.

#### Материалы и методы исследования

В эксперименте исследовали пробу каолиновой руды Трошковского месторождения в Иркутской области и пробу известняка Пикалёвского месторождения в Ленинградской области. Для приготовления содовых растворов использовали карбонат натрия с содержанием основного компонента не ниже 99,8 %. В качестве углеродсодержащей добавки применяли пробы древесного угля марки А по ГОСТ 7657–84 [27] и обожженных анодов Волховского алюминиевого завода по ТУ 1913-001-00200992–95 [28]. Выбор типа углеродистой добавки определялся опытом ранее выполненных исследований, использованием материалов, существенно отличающихся по своей природе и технологии производства (в целях максимального охвата спектра их свойств). В то же время отдавали предпочтение хорошо известным и доступным материалам, обладающим низкой зольностью, что исключало необходимость корректировки состава шихты по величине молярных отношений компонентов. Химический состав каолиновой руды и известняка определяли методом рентгеновской флуоресценции (XRF) с использованием последовательного рентгенофлуоресцентного спектрометра (XRF-1800, 40 кВ, 90 мА, США). Этот же метод и приборная база были использованы для установления химического состава технологических продуктов. Вещественный состав материалов и продуктов определяли методом рентгеновской дифракции (XRD) на дифрактометре Bruker D8 и Simens 7000 (США) с  $\text{Cu K}_\alpha$ -излучением (40 кВ, 30 мА,  $\lambda = 0,15406$  нм). Температуры фазовых превращений

Химический состав образцов каолиновой руды и известняка									
Материалы	Содержание химических элементов в пересчете на оксиды, %								П. п. п., %
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	
Каолиновая руда	52,2	31,9	1,4	0,58	0,59	0,53	0,15	0,15	13
Известняк	2,01	0,41	0,56	0,58	53,3	–	–	–	43,72

и величины тепловых эффектов при термообработке известняково-каолиновых шихт определяли методом совмещенного термогравиметрического анализа (TGA) и дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) на приборной базе термоанализатора SDT Q600 (США) в атмосфере воздуха, при скорости нагрева образцов 20 °С/мин до температуры 1300 °С. Определение размера частиц и их распределения по крупности выполняли методом лазерного рассеяния на анализаторе Microsizer 201С отечественного производства с диапазоном измерения линейных размеров от 0,2 до 600 мкм.

Состав известняково-каолиновой шихты готовили в расчете на формирование фазового состава спека, обеспечивающего максимальное извлечение оксида алюминия, при следующих молярных соотношениях компонентов в исходной шихте [9, 11, 21]: CaO/SiO = 2,0; CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1,8 и CaO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1,0.

Этим соотношениям соответствует двухкомпонентная известняково-каолиновая шихта с дозировкой 265,8 г известняка на 100 г каолиновой руды при использовании материалов указанных месторождений (**таблица**). Углеродистые материалы независимо от их природы добавляли в шихту в количестве от 1 до 4 %. Все компоненты шихты измельчали до крупности –74 мкм и затем ее состав усредняли в барабанном смесителе в течение 4 ч. Шихту усредненного состава брикетировали на гидравлическом прессе LabTools с использованием пресс-формы диаметром 30 мм и высотой 30 мм при давлении 5 МПа. Как показано ранее, эти условия являются предпочтительными для проведения процесса спекания в лабораторных условиях, обеспечивая равномерную теплопередачу, достаточную прочность брикетов и условия спекообразования [20]. Спекание брикетированных шихт выполняли в высокотемпературных камерных печах ПВК-1,6-5 («Теплоприбор») и LHT08/17 (Nabertherm) в режиме нагрева со скоростью 10 °С/мин до температуры изотермической выдержки продолжительностью 1 ч в диапазоне от 1250 до 1360 °С. По окончании изотермической выдержки спеки охлаждали до комнатной температуры в закрытом печном пространстве с последующим хранением образцов без доступа воздуха и исследованием фазового, химического и фракционного состава, а также технологическим опробованием по величине химического извлечения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в раствор.

Выщелачивание спеков выполняли в однотипных условиях с использованием в качестве приборной

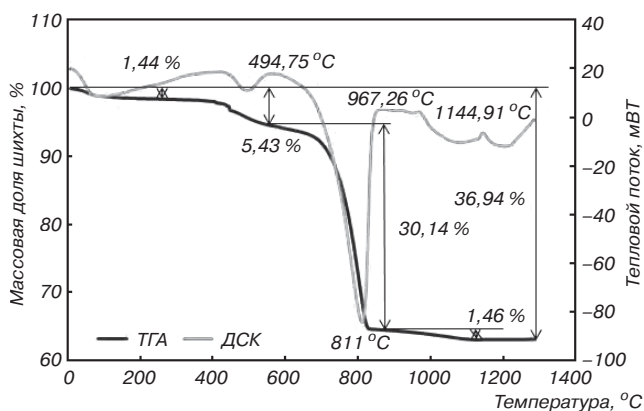
базы реакторной системы параллельного синтеза Auto-Mate II (HEL, Великобритания). При этом применяли содовые растворы с концентрацией Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 120 или 70,2 г/л в пересчете на Na<sub>2</sub>O, которые вводили до достижения Ж:Т в пульпе 5:1, а сам процесс выщелачивания проводили при температуре 70 °С в течение 15 мин в режиме постоянного перемешивания пульпы при скорости вращения мешалки 600 мин<sup>-1</sup> [20]. Пульпу фильтровали под вакуумом, а осадок промывали на фильтре горячей дистиллированной водой с его последующей сушкой при температуре 105 °С. Таким образом, экспериментальные исследования проводили с использованием хорошо известной и отработанной отраслевой методики, применяемой для оценки показателей химического извлечения компонентов алюминийсодержащего сырья, которая была адаптирована для переработки каолиновых руд [11, 20]. Химическое извлечение оксида алюминия в раствор ( $\epsilon_{Al_2O_3}$ ) оценивали по результатам анализа твердых фаз, что позволяет выполнять расчеты по формуле

$$\epsilon_{Al_2O_3} = [m_{сп}(Al_{сп}) - m_{ш}(Al_{ш})] / m_{сп}(Al_{сп}),$$

где  $m_{сп}$  и  $m_{ш}$  — соответственно массы пробы спека и шлама в результате ее выщелачивания;  $(Al_{сп})$  и  $(Al_{ш})$  — соответственно результаты анализа пробы спека и шлама методом XRF на содержание алюминия.

### Результаты и их обсуждение

Усредненный химический состав пробы каолиновой руды и известняка по результатам XRF-анализа приведен в таблице. Материалы указанного состава были использованы при проведении всех представленных экспериментальных исследований. Изучаемый образец каолиновой руды отнесен к материалам среднего качества вследствие относительно невысокого содержания оксида алюминия и повышенного содержания оксида железа, что исключает его использование без дополнительного обогащения в традиционных областях применения каолина [7]. В то же время сравнение силикатных модулей используемых в настоящее время нефелиновых руд и концентратов с этим показателем для пробы каолиновой руды позволяет дать достаточно высокую оценку ее качества с позиций извлечения и выхода глинозема на 1 т исходного сырья [11]. Согласно результатам фазового анализа образца каолиновой руды, ее основным минеральным компонентом является каолинит (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) с небольшой примесью кварца. Это позволяет с достаточной высокой точностью обосновать результаты

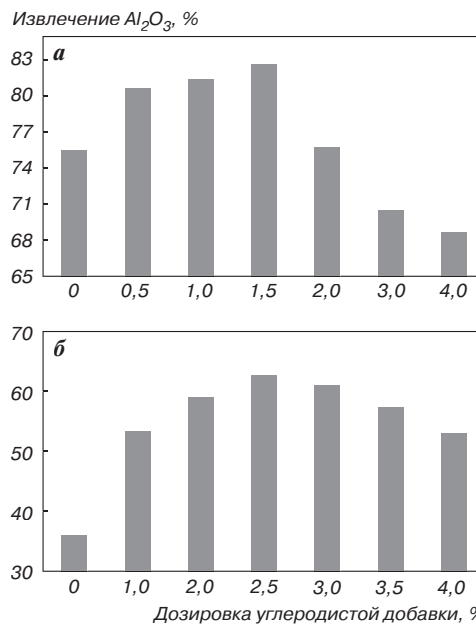
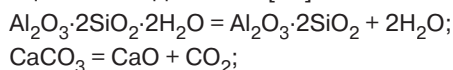


**Рис. 1.** Результаты совмещенного TGA- и DSK-анализа пробы известняково-каолиновой шихты с добавкой 4 % древесного угля

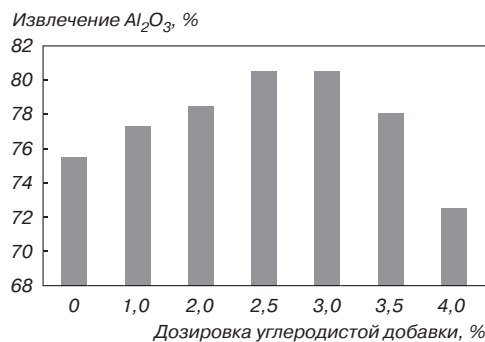
химического анализа руды по величине потерь при прокаливании (п. п. п.) (см. таблицу).

Результаты TGA- и DSK-анализа известняково-каолиновой шихты с добавкой 4 % активированного угля представлены на **рис. 1**. Установлены заметные отличия по сравнению с хорошо известными результатами нагрева индивидуальных компонентов и шихты в отсутствие углерода [7, 20]. Это позволяет отнести удаление физической влаги к 108,43 °С с потерей массы образца 1,44 %; выявить эндотермический эффект дегидратации каолина с максимумом при 494,75 °С и суммарной потерей массы от этих процессов ~5,43 %. Максимум декарбонизации кальцита фиксируется при 811,00 °С и дает потерю массы шихты на уровне 30,14 %. Высокотемпературные фазовые превращения, связанные с образованием термодинамически прочного муллита и свободных оксидов, могут быть отнесены к 967,26 °С. Последний экзотермический максимум, зарегистрированный при 1144,91 °С, достаточно строго совпадает с известной температурой 1160 °С для фазового перехода низкотемпературной модификации ( $\alpha'$ )<sub>L</sub>-C<sub>2</sub>S в высокотемпературную ( $\alpha'$ )<sub>H</sub>-C<sub>2</sub>S [29]. В целом потеря массы образца в рассмотренном температурном диапазоне составила 36,94 %, из которых потеря 1,46 % на высокотемпературном участке может быть связана с завершением процессов диссоциации карбонатов и испарением щелочных соединений [7, 17, 20].

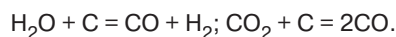
Одним из заслуживающих внимания результатов является то, что с ростом содержания углеродистой добавки в интервале 0–4 % было установлено снижение температуры разложения каолинита с 526 до 494,25 °С и известняка с 844,43 до 811,00 °С. Термодинамическим аспектом этого эффекта является зависимость вероятности протекания указанных процессов от парциального давления паров воды и углекислого газа, которые в присутствии углерода могут поддерживаться на более низком уровне в результате следующих взаимодействий [29]:



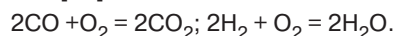
**Рис. 2.** Зависимость химического извлечения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от добавки древесного угля к известняково-каолиновой шихте при ее спекании при температурах изотермической выдержки 1360 (а) и 1250 °С (б)



**Рис. 3.** Зависимость химического извлечения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от добавки пробы обожженных анодов к известняково-каолиновой шихте при ее спекании при температуре изотермической выдержки 1360 °С

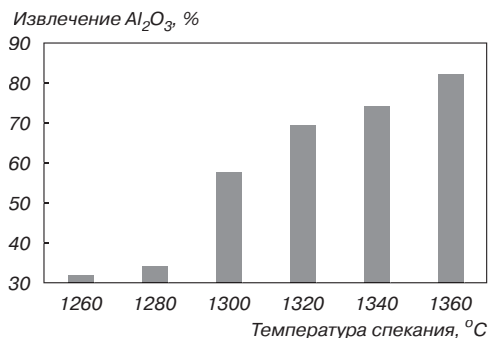


Это не исключает последующего проявления энергетического эффекта, вызванного генерацией тепловой энергии, и улучшения условий теплопередачи вблизи поверхности твердых фаз за счет реакций окисления, которые способствуют росту температуры и соответственно скорости физико-химических процессов [29]:



Экспериментальное определение химического извлечения оксида алюминия из спека при переработке (спекании) известняково-каолиновой шихты с добавкой углеродистых материалов выполняли по ранее описанной методике, а его результаты приведены на **рис. 2–4**. При этом изучено влияние содержания углерода в шихте, его природы и температуры изотермической выдержки, что позволило установить

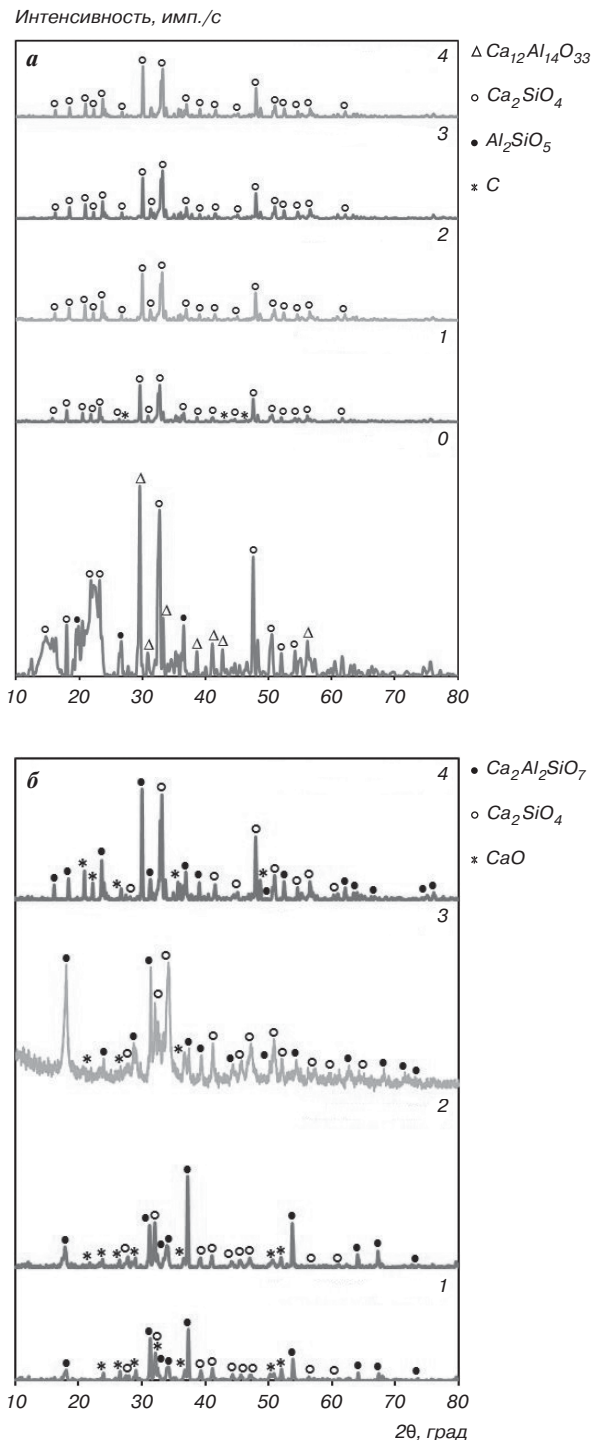




**Рис. 4.** Зависимость химического извлечения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от температуры изотермической выдержки при спекании известняково-каолининовой шихты с добавкой 1,5 % древесного угля

наличие максимума извлечения независимо от температуры процесса и природы углеродистой добавки. Данный тип зависимости вполне объясним с позиций активирующего воздействия углерода по рассмотренным механизмам, но ограничен влиянием энергетических факторов и процесса теплопередачи на формирование термодинамически прочного и трудновскрываемого геленита и муллита (**рис. 5**) [17, 21, 26]. С учетом роли адсорбционного механизма при окислении углерода становится понятным меньшее количество древесного угля, необходимое для получения максимального эффекта, по сравнению с добавкой пробы обожженных анодов. В целом данный результат хорошо совпадает с результатами стандартного исследования углеродистых материалов на окисляемость, что свидетельствует о значительно более высокой химической активности древесного угля по сравнению с углеграфитовыми материалами для электролитического получения алюминия. Это позволяет рекомендовать углеродсодержащие материалы с высокой удельной поверхностью и химической активностью в качестве предпочтительной добавки, а значение углеграфитовых материалов в этом процессе определяется возможностью использования отработанных электродов действующих алюминиевых заводов, повторное использование которых представляет известную проблему. Влияние температуры спекания и количества углеродистой добавки весьма показательны и позволяет на примере зависимостей (см. рис. 3 и 5) подчеркнуть роль этих факторов в формировании предпочтительного фазового состава и достижении максимального извлечения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при выщелачивании спеков. При этом влияние количества углеродистой добавки на показатели извлечения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> существенно выше при температуре 1250 °C, чем при 1360 °C, чтошний раз подчеркивает роль энергетического фактора в данном процессе.

Дополнительное понимание механизма активирующего воздействия углерода и температуры процесса возможно на основе анализа фазового состава спеков, образующихся при переработке



**Рис. 5.** Результаты фазового анализа методом XRD продуктов спекания при температурах 1360 (а) и 1250 °C (б) известняково-каолиновой шихты с добавкой древесного угля, %:  
 а – 0–0,0; 1–1,0; 2–2,0; 3–3,0; 4–4,0;  
 б – 1–1,0; 2–2,0; 3–3,0; 4–4,0

известняково-каолиновой шихты с добавкой углерода (см. рис. 5). Эти результаты позволяют установить, что продукты спекания при температуре 1250 °C отличаются хорошо сформированной кристаллической структурой, в которой преобладают белит, геленит и остатки непрореагировавшего оксида кальция. При этом с увеличением дозировки углеродистой добавки

степень совершенства кристаллической структуры растет, судя по интенсивности рефлексов. Фазовый состав спеков, полученных при температуре изотермической выдержки 1360 °С, и вклад в эти изменения количества углеродистой добавки существенно отличаются от уже рассмотренных тенденций. Прежде всего необходимо отметить слабую окристаллизованность продуктов при введении углеродистой добавки независимо от ее доли и практическую доступность для идентификации только белита, который представлен  $C_2S$ , формирующимся в результате фазового перехода  $\beta-C_2S$  в  $\gamma-C_2S$  при температуре ниже 675 °С [29, 30]. В результате этого превращения объем белита увеличивается на 10 %, что вызывает эффект саморассыпания спека, который может быть количественно оценен его продолжительностью, фракционным составом продуктов и температурой возникновения. Исследования показали, что при спекании двухкомпонентной известняково-каолиновой шихты в отсутствие углеродистой добавки этот эффект начинает возникать только при температуре изотермической выдержки выше 1300 °С. А при ее введении эффект саморассыпания шихт указанного состава начинает проявляться уже при температуре 1250 °С. Это позволяет говорить о существенном влиянии иницируемых углеродом процессов на снижение метастабильной устойчивости  $\beta-C_2S$ , изменение активности алюминийсодержащих фаз и показателей выщелачивания.

Количественную оценку эффекта саморассыпания спеков выполняли по результатам определения их фракционного состава и выхода отдельных фракций, что полноценно дополняет сведения о структурных изменениях спека (см. рис. 5). Ранее эта методика была использована применительно к оценке саморассыпания офлюсованного железорудного агломерата и в полной мере подтвердила справедливость такого подхода [30]. Полученные результаты дают убедительную корреляцию между увеличенным выходом мелких фракций и максимумом извлечения оксида алюминия как при использовании древесного угля, так и пробы обожженных анодов. Например, проба с дозировкой 1 % древесного угля обеспечивает получение спека наименьшей крупности с содержанием 90 % частиц менее 21,6 мкм, чему соответствует максимум извлечения оксида алюминия на рис. 2, а. Близкие результаты по извлечению наблюдаются и для пробы с содержанием 2 % древесного угля. Аналогичные выводы можно сделать и по результатам анализа саморассыпания при использовании пробы обожженных анодов. При этом дозировка в 3 % пробы обеспечивает получение спека наименьшей крупности с содержанием 90 % частиц менее 19,4 мкм, чему соответствует максимум извлечения оксида алюминия на рис. 3.

Полученные результаты позволяют с минимальными рисками дать оценку влияния активирующего

эффекта углерода на экономическую эффективность рассмотренного технологического процесса. При этом вполне правомерно использование хорошо известной формулы:

$$\Delta_r = [(C_1 - C_2) - E_n K_D] \cdot Q,$$

где  $\Delta_r$  — годовой экономический эффект;  $C_1$  и  $C_2$  — себестоимость продукции соответственно по базовому и усовершенствованному варианту;  $E_n$  — нормативный коэффициент капитальных вложений в основные производственные фонды;  $K_D$  — дополнительные удельные капитальные вложения на единицу годового выпуска продукции;  $Q$  — годовой объем базового производства.

Так как введение углерода в состав шихты не требует существенных капитальных затрат, то фактором, определяющим экономическую эффективность, становится снижение себестоимости в усовершенствованном варианте с учетом большего выхода конечного продукта при сохранении затрат по базовому варианту. Это позволяет установить следующую связь себестоимости продукции с характеристиками извлечения целевого компонента:

$$C_2 = C_1 [1 - (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) / \varepsilon_2],$$

где  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  — химическое извлечение оксида алюминия соответственно по базовому и усовершенствованному варианту.

С учетом доказанного роста извлечения  $Al_2O_3$  на уровне 7 % и достигнутого при этом извлечения из исходного сырья 83 % расчетное снижение себестоимости по отношению к базовому варианту составляет более 9 %. Это не является пределом для данного технологического процесса и позволяет рассчитывать на дополнительное снижение затрат при использовании сырья с более низким силикатным модулем, который является определяющей характеристикой качества алюмосиликатного сырья при его переработке способом спекания [11].

## Выводы

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

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

и трудновскрываемого геленита и муллита в процессе спекания.

3. Показано, что спекание шихты с добавкой углерода обеспечивает формирование плохо окристаллизованной структуры продуктов в результате пониженной метастабильной устойчивости белита к фазовому переходу  $\beta$ -C<sub>2</sub>S в  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S. При этом эффект саморассыпания начинает проявляться при более низких температурах спекания, сопровождается повышенной

аморфизацией фаз, характеризуется увеличенным выходом мелких фракций спека и способствует росту химического извлечения оксида алюминия.

**Работа проведена при финансовой поддержке Российского научного фонда по Соглашению № 18-19-00577 от 26.04.2018 о предоставлении гранта на проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований.**

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Guo Y., Yan K., Cui L., Cheng F.** Improved extraction of alumina from coal gangue by surface mechanically grinding modification // Powder Technol. 2016. No. 302. P. 33–41.
2. **Al-Zahrani A. A., Abdul-Majid M. H.** Extraction of alumina from local clays by hydrochloric acid process // Journal of King Abdulaziz University: Eng. Sci. 2009. Vol. 20, Iss. 2. P. 29–41.
3. **ElDeeb A. B. S., Brichkin V. N.** Egyptian aluminum containing ores and prospects for their use in the production of Aluminum // Int. J. Sci. Eng. Res. 2018. No. 9, Iss. 5. P. 721–731.
4. **Wu Y., Xu P., Chen J., Li L., Li M.** Effect of temperature on phase and alumina extraction efficiency of the product from sintering coal fly ash with ammonium sulfate // Chin. J. Chem. Eng. 2014. Vol. 22, Iss. 11–12. P. 1363–1367.
5. **Samal S., Ray A. K., Vandopadhyay A.** Characterization and microstructure observation of sintered red mud-fly ash mixtures at various elevated temperature // J. Clean. Prod. 2015. No. 101. P. 368–376.
6. **Tian Y., Pan X., Yu H., Han Y., Tu G., Bi S.** An improved lime sinter process to produce Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from low-grade Al-containing resources / ed. Williams E. // Light Metals. 2016. P. 5–9.
7. **Бричкин В. Н., Куртенков Р. В., Элдиб А. Б., Бормотов И. С.** Состояние и пути развития сырьевой базы алюминия небокситовых регионов // Обогащение руд. 2019. № 4. С. 31–37. DOI: 10.17580/or.2019.04.06
8. **Wang H., Feng Q., Liu K.** The dissolution behavior and mechanism of kaolinite in alkali-acid leaching process // Appl. Clay Sci. 2016. No. 132–133. P. 273–280.
9. **Al-Ajeel A. A., Abdullah S. Z., Muslim W. A., Abdulkhader M. Q., Al-Halbosy M. K., Al-Jumely F. A.** Extraction of Alumina from Iraqi colored kaolin by lime-sinter process // Iraqi Bull. Geol. Min. 2014. Vol. 10, Iss. 3. P. 109–117.
10. **Toama H. Z., Al-Ajeel A. A., Jumaah A. H.** Studying the efficiency of lime-soda Sinter process to extract alumina from colored Kaolinite ores using factorial technique of design of experiments // Eng. Technol. J. 2018. Vol. 36, Iss. 5A. P. 500–508.
11. **Сизяков В. М.** Химико-технологические закономерности процессов спекания щелочных алюмосиликатов и гидрохимической переработки спеков // Записки Горного института. 2016. Т. 217. С. 102–112.
12. **Бричкин В. Н., Васильев В. В., Нагорная Е. А., Гуменюк А. М.** Повышение качества боксита путем селективного измельчения // Обогащение руд. 2017. № 3. С. 3–9. DOI: 10.17580/or.2017.03.01
13. **Suss A. G., Damaskin A. A., Senyuta A. S., Panov A. V., Smirnov A. A.** The influence of the mineral composition of low grade aluminum ores on aluminium extraction by acid leaching // Light Metals. 2014. P. 105–109.
14. **Балмаев Б. Г., Киров С. С., Пак В. И., Иванов М. А.** Кинетика высокотемпературного солянокислотного выщелачивания каолиновых глин восточносибирских месторождений в лабораторных и укрупненных условиях // Цветные металлы. 2018. № 3. С. 38–45. DOI: 10.17580/tsm.2018.03.06
15. **Allegretta I., Pinto D., Eramo G.** Effects of grain size on the reactivity of limestone temper in kaolinite clay // Appl. Clay Sci. 2016. No. 126. P. 223–234.
16. **Liu X., Liu X., Hu Y.** Investigation of the thermal behavior and decomposition kinetics of kaolinite // Clay Miner. 2015. Vol. 50, Iss. 2. P. 199–209.
17. **Dubovikov O. A., Brichkin V. N., Ris A. D., Sundurov A. V.** Thermochemical activation of hydrated aluminosilicates and its importance for alumina production // Non-ferrous Metals. 2018. No 2. P. 3–15. DOI: 10.17580/nfm.2018.02.02
18. **Bai G., Teng W., Wang X., Qin J., Xu P., Li P.** Alkali desilicated coal fly ash as substitute of bauxite in lime-soda sintering process for aluminum production // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2010. Vol. 20, Iss. 1. P. 169–175.
19. **Sun H., Wang B., Zhang J., Zong S.** Characterization and alumina leachability of 12CaO-7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with different holding times // Adv. Mater. Sci. Eng. 2014. P. 1–6.
20. **ElDeeb A. B., Brichkin V. N., Kurtenkov R. V., Bormotov I. S.** Extraction of alumina from kaolin by a combination of Pyro- and hydrometallurgical Processes // Appl. Clay Sci. 2019. No. 172. P. 146–154.
21. **Лайнер А. И., Еремин Н. И., Лайнер Ю. А., Певзнер И. З.** Производство глинозема. — М.: Металлургия, 1978. — 344 с.
22. **Guo Y., Yan K., Cui L., Cheng F., Lou H. H.** Effect of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> additive on the activation of coal gangue for alumina extraction // Int. J. Miner. Process. 2014. No. 131. P. 51–57.
23. **Tang A., Su L., Li C., Wei W.** Effect of mechanical activation on acid-leaching of kaolin residue // Appl. Clay Sci. 2010. No. 48. P. 296–299.
24. **Kuang J., Yuan W., Li L., Hu J., XU L.** Effects of Er(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> on kinetics of dehydroxylation of kaolinite // Powder Technol. 2016. No. 301. P. 581–589.
25. **Souri A., Golestani-Fard F., Naghizadeh R., Veisesh S.** An investigation on pozzolanic activity of Iranian kaolins obtained by thermal treatment // Appl. Clay Sci. 2015. No. 103. P. 34–39.
26. **Qiao X. C., Si P., Yu J. G.** A Systematic investigation into the extraction of aluminum from coal spoil through kaolinite // Environ. Sci. Technol. 2008. No. 42. P. 8541–8546.
27. **ГОСТ 7657–84.** Уголь древесный. Технические условия ; введ. 01.01.1986.
28. **ТУ 1913-001-00200992–95.** Блоки анодные обожженные типа Б и В для алюминиевых электролизеров ; принят 01.01.1996.
29. **Тейлор Х.** Химия цемента. — М.: Мир, 1996. — 560 с.
30. **Халифа А. А., Утков В. А., Бричкин В. Н.** Влияние красного шлама на предотвращение полиморфизма двухкальциевого силиката и саморазрушение агломерата // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2020. Т. 24. С. 231–240.

*Tsvetnye Metally*. 2020. No. 7. pp. 18–25  
DOI: 10.17580/tsm.2020.07.02

## THE ACTIVATING EFFECT OF CARBON DURING SINTERING THE LIMESTONE-KAOLIN MIXTURE

### Information about authors

A. B. ElDeeb, Post – Graduate student, Metallurgy Department<sup>1,2</sup>, e-mail: s175000@stud.spmi.ru

V. N. Brichkin, Head of Metallurgy Department<sup>1</sup>, Doctor of Technical Sciences, e-mail: Brichkin\_VN@pers.spmi.ru

V. G. Povarov, Leading Researcher of the Center for collective use<sup>1</sup>, Doctor of Chemistry Sciences, e-mail: povarov\_vg@pers.spmi.ru

R. V. Kurtenkov, assistant, Metallurgy Department<sup>1</sup>, Candidate of Technical Sciences, e-mail: Kurtenkov\_RV@pers.spmi.ru

<sup>1</sup> Saint-Petersburg Mining University, Saint-Petersburg, Russia.

<sup>2</sup> Mining and petroleum department, Faculty of Engineering, Al-Azhar University in Cairo, Egypt.

### Abstract

The results of studying the activating effect of carbon on the sintering performance of two-component limestone-kaolin mixture and subsequent hydrometallurgical processing of sinter are presented. Samples of charcoal and used anodes from aluminum electrolysis plants were added to the kaolin-limestone mixture in the range of 1–4% carbon of the charge mass. Briquetted mixtures were sintered in the established technological mode, with a constant heating and cooling rate of materials at an isothermal holding temperature in the range of 1250–1360 °C. The temperature of phase transformations and the values of thermal effects were estimated by using thermo gravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) analysis. The phase composition of the sinter was studied by X-ray diffraction analysis (XRD) and the particle size distribution of the sinter samples formed as a result of the self-disintegration process was studied by laser microanalysis. Sintered samples of the obtained particle size and without additional grinding were subjected to soda leaching under the same technological conditions in terms of temperature and process duration, initial concentration of solid in the pulp, composition and concentration of the solution. The sludges obtained from leaching the sinters were filtered and washed with distilled water then examined by (XRD) analysis to determine the phase composition and by X-ray fluorescence spectrometry (XRF) analysis to determine the chemical composition. Extraction of alumina into the solution was evaluated by the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content in sinter and sludge. The results of experimental studies showed that the largest increase in the extraction of alumina from kaolin ore is more than 7% with a carbon content in the charge from 1.5 to 3.0%, depending on the nature of the carbon material. Further increase of the corresponding carbon additive in the charge causes a decrease in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> extraction, which is associated with the formation of hard-to-open mullite. At the same time, the activating role of the carbon additive has a thermodynamic energy and kinetic nature, which explains a more complete assimilation of lime with the formation of end products and a decrease in the metastable stability of the β-form C<sub>2</sub>S. The latter causes its accelerated transition to a thermodynamically stable γ-modification of C<sub>2</sub>S, increased self-disintegration of sinter, and noticeable amorphization of sintering products.

Studies were conducted with the involvement of the laboratory base of the Center for Collective Use of the Mining University.

The work was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation under the Agreement No. 18-19-00577 of April 26 2018 of grant for fundamental scientific research and exploratory scientific research.

**Key words:** kaolin ore, limestone-kaolin mixture, sintering, carbon addition, phase transformations, activation, self-disintegration, aluminum oxide recovery.

### References

- Guo Y., Yan K., Cui L., Cheng F. Improved extraction of alumina from coal gangue by surface mechanically grinding modification. *Powder Technol.* 2016. No. 302. pp. 33–41.
- Al-Zahrani A. A., Abdul-Majid M. H. Extraction of alumina from local clays by hydrochloric acid process. *Journal of King Abdulaziz University: Eng. Sci.* 2009. Vol. 20, Iss. 2. pp. 29–41.
- ElDeeb A. B. S., Brichkin V. N. Egyptian aluminum containing ores and prospects for their use in the production of Aluminum. *Int. J. Sci. Eng. Res.* 2018. Vol. 9, Iss. 5. pp. 721–731.
- Wu Y., Xu P., Chen J., Li L., Li M. Effect of temperature on phase and alumina extraction efficiency of the product from sintering coal fly ash with ammonium sulfate. *Chin. J. Chem. Eng.* 2014. Vol. 22, Iss. 11-12. pp. 1363–1367.

- Samal S., Ray A. K., Bandopadhyay A. Characterization and microstructure observation of sintered red mud-fly ash mixtures at various elevated temperature. *J. Clean. Prod.* 2015. No. 101. pp. 368–376.
- Tian Y., Pan X., Yu H., Han Y., Tu G., Bi S. An improved lime sinter process to produce Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from low-grade Al-containing resources. Ed. Williams E. *Light Metals*. 2016. pp. 5–9.
- Brichkin V. N., Kurtenkov R. V., ElDeeb A. B., Bormotov I. S. State and development options for the raw material base of aluminum in non-bauxite regions. *Obogashchenie Rud.* 2019. No. 4. pp. 31–37. DOI: 10.17580/or.2019.04.06
- Wang H., Feng Q., Liu K. The dissolution behavior and mechanism of kaolinite in alkali-acid leaching process. *Appl. Clay Sci.* 2016. No. 132–133. pp. 273–280.
- Al-Ajeel A. A., Abdullah S. Z., Muslim W. A., Abdulkhader M. Q., Al-Halbosy M. K., Al-Jumely F. A. Extraction of Alumina from Iraqi colored kaolin by lime-sinter process. *Iraqi Bull. Geol. Min.* 2014. Vol. 10, Iss. 3. pp. 109–117.
- Toama H. Z., Al-Ajeel A. A., Jumaah A. H. Studying the efficiency of lime-soda Sinter process to extract alumina from colored Kaolinite ores using factorial technique of design of experiments. *Eng. Technol. J.* 2018. Vol. 36, Iss. 5A. pp. 500–508.
- Sizyakov V. M. Chemical and technological mechanisms of a alkaline aluminum silicates sintering and a hydrochemical sinter processing. *Proceedings of the Mining Institute*. 2016. Vol. 217. pp. 102–112.
- Brichkin V. N., Vasilyev V. V., Nagornaya E. A., Gumenyuk A. M. Bauxite grade improvement through selective girding. *Obogashchenie Rud.* 2017. No. 3. pp. 3–9. DOI: 10.17580/or.2017.03.01
- Suss A. G., Damaskin A. A., Senyuta A. S., Panov A. V., Smirnov A. A. The influence of the mineral composition of low grade aluminum ores on aluminium extraction by acid leaching. *Light Metals*. 2014. P. 105–109.
- Balmaev B. G., Kirov S. S., Pak V. I., Ivanov M. A. Kinetics of high-temperature hydrochloric leaching of kaolin clays of east-siberian deposits in laboratory conditions and pilot plant tests. *Tsvetnye Metally*. 2018. No. 3. pp. 38–45. DOI: 10.17580/tsm.2018.03.06
- Allegretta I., Pinto D., Eramo G. Effects of grain size on the reactivity of limestone temper in kaolinite clay. *Appl. Clay Sci.* 2016. No. 126. pp. 223–234.
- Liu X., Liu X., Hu Y. Investigation of the thermal behavior and decomposition kinetics of kaolinite. *Clay Miner.* 2015. Vol. 50, Iss. 2. pp. 199–209.
- Dubovikov O. A., Brichkin V. N., Ris A. D., Sundurov A. V. Thermochemical activation of hydrated aluminosilicates and its importance for alumina production. *Non-ferrous Metals*. 2018. No. 2. pp. 3–15. DOI: 10.17580/nfm.2018.02.02
- Bai G., Teng W., Wang X., Qin J., Xu P., Li P. Alkali desilicated coal fly ash as substitute of bauxite in lime-soda sintering process for aluminum production. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2010. Vol. 20, Iss. 1. pp. 169–175.
- Sun H., Wang B., Zhang J., Zong S. Characterization and alumina leachability of 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with different holding times. *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2014. pp. 1–6.
- ElDeeb A. B., Brichkin V. N., Kurtenkov R. V., Bormotov I. S. Extraction of alumina from kaolin by a combination of Pyro- and hydrometallurgical Processes. *Appl. Clay Sci.* 2019. No. 172. pp. 146–154.
- Layner A. I., Eremin N. I., Layner Yu. A., Pevzner I. Z. Alumina Production. Moscow: Metallurgiya, 1978. 344 p.
- Guo Y., Yan K., Cui L., Cheng F., Lou H. H. Effect of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> additive on the activation of coal gangue for alumina extraction. *Int. J. Miner. Process.* 2014. No. 131. pp. 51–57.
- Tang A., Su L., Li C., Wei W. Effect of mechanical activation on acid-leaching of kaolin residue. *Appl. Clay Sci.* 2010. No. 48. pp. 296–299.
- Kuang J., Yuan W., Li L., Hu J., XU L. Effects of Er(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> on kinetics of dehydroxylation of kaolinite. *Powder Technol.* 2016. No. 301. pp. 581–589.
- Souri A., Golestani-Fard F., Naghizadeh R., Veisesh S. An investigation on pozzolanic activity of Iranian kaolins obtained by thermal treatment. *Appl. Clay Sci.* 2015. No. 103. pp. 34–39.
- Qiao X. C., Si P., Yu J. G. A Systematic investigation into the extraction of aluminum from coal spoil through kaolinite. *Environ. Sci. Technol.* 2008. No. 42. pp. 8541–8546.
- GOST 7657–84. Charcoal. Specifications. Introduced: 01.01.1986.
- TU 1913-001-00200992–95. Calcined anode blocks type B and C for aluminium electrolyzers. Introduced: 01.01.1996.
- Taylor H. F. W. Cement Chemistry. Moscow: Mir, 1996. 560 p.
- Khalifa A. A., Utkov V. A., Brichkin V. N. Red mud effect on dicalcium silicate polymorphism and sinter self-destruction prevention. *Proceedings of Irkutsk State Technical University*. 2020. Vol. 24. pp. 231–240.