

УДК 669.054.83

## ОБЗОР МИРОВОЙ ПРАКТИКИ ПЕРЕРАБОТКИ КРАСНЫХ ШЛАМОВ. ЧАСТЬ 1. ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ\*

*Зиновьев Д.В.<sup>1</sup>, младший научный сотрудник лаборатории «Физико-химия и технология переработки железорудного сырья» (zinoveevIMET@yandex.ru)*

*Грудинский П.И.<sup>1</sup>, младший научный сотрудник*

*Дюбанов В.Г.<sup>1</sup>, к.т.н., заведующий лабораторией «Физико-химия и технология переработки железорудного сырья» (dyuba@ultra.imet.ac.ru)*

*Коваленко Л.В.<sup>1</sup>, д.т.н., профессор, заведующий лабораторией новых металлургических процессов*

*Леонтьев Л.И.<sup>1,2,3</sup>, академик РАН, советник, д.т.н., профессор, главный научный сотрудник*

<sup>1</sup> Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

(119334, Россия, Москва, Ленинский пр., 49)

<sup>2</sup> Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

(119049, Россия, Москва, Ленинский пр., 4)

<sup>3</sup> Президиум РАН

(119991, Россия, Москва, Ленинский пр., 14)

**Аннотация.** В обзоре проанализированы работы, направленные на поиск эффективного решения проблемы переработки красных шламов (остатков боксита) – отходов, образующихся в процессе производства глинозема способом Байера. В зависимости от состава исходных бокситов и технологии в процессе производства 1 т глинозема образуется от 0,9 до 1,5 т этих отходов. На сегодняшний день накоплено около 4 млрд т красных шламов. Основное их количество не перерабатывается, а складывается в специальные шламохранилища, что приводит к опасному загрязнению окружающей среды. В 2010 г. в Венгрии произошел прорыв шламохранилища, в результате чего около 700 тыс. м<sup>3</sup> шламов были выброшены в окружающую среду, что привело к гибели 10 человек, разрушению около 350 домов и загрязнению значительных территорий. Несмотря на то, что красные шламы, полученные на разных заводах, значительно отличаются по химическому и фазовому составу, основной их составляющей являются минералы, содержащие железо. Поэтому они могут быть рассмотрены, в первую очередь, как источник сырья для металлургической промышленности. В обзоре изучены пирометаллургические технологии переработки красных шламов, включающие как способы низкотемпературного восстановления при температурах 1050 – 1200 °С, так и восстановительную плавку. Рассмотрены способы утилизации получаемых шлаков, которые могут быть использованы для извлечения глинозема, титана и РЗМ, получения строительных материалов, таких как цементы различных марок, минеральная вата и флюсовые материалы для металлургии. Изучены также способы обезшлачивания, сушки и окускования красных шламов. Показано, что наиболее перспективными с точки зрения утилизации большого количества шламов и исключения образования дополнительных отходов являются пирометаллургические технологии, которые позволяют выделять железо в отдельный продукт, а полученный шлак использовать для производства строительных материалов или металлургических флюсов. Настоящая работа является первой из трех связанных статей, рассматривающих мировой опыт рециклинга красных шламов различными способами.

**Ключевые слова:** красный шлам, остаток боксита, пирометаллургия, извлечение металлов, рециклинг, чугуны, оксиды железа.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-11-843-858

### ВВЕДЕНИЕ

С ростом мирового потребления алюминия увеличивается количество отходов, образующихся в процессе производства глинозема по способу Байера – красных шламов. В зависимости от состава исходных бокситов и технологии, на 1 т глинозема образуется от 0,9 до 1,5 т этих отходов [1 – 2]. До сих пор красные шламы не перерабатываются, а складываются в специальные шламохранилища. Каждое такое хранилище представляет собой резервуар высотой 30 – 50 м, который занимает 10 – 50 га земельной площади и вмещает десятки миллионов тонн шламов [3]. Затраты на содержание

старых шламохранилищ и постройку новых велики. В мире уже накоплено от 2,7 [4, 5] до 4 [6] млрд т этих отходов, а объем складирования только уральских алюминиевых заводов в настоящее время составляет 100 – 300 млн т [4]. На рис. 1 представлен вид шламохранилищ в различных странах.

Из-за высокого содержания щелочи и мелкодисперсности складирование шламов представляет опасность для человека и окружающей среды [7, 8]. В 2010 г. в Венгрии произошел прорыв шламохранилища, в результате чего около 700 тыс. м<sup>3</sup> шламов были выброшены в окружающую среду, что привело к гибели 10 человек, разрушению около 350 домов и загрязнению значительных территорий [9, 10]. На рис. 2 показаны фотографии прорыва дамбы с красным шламом, слу-

\* Работа выполнена по программе Президиума РАН №39 – № АААА-А18-118031490064-3.

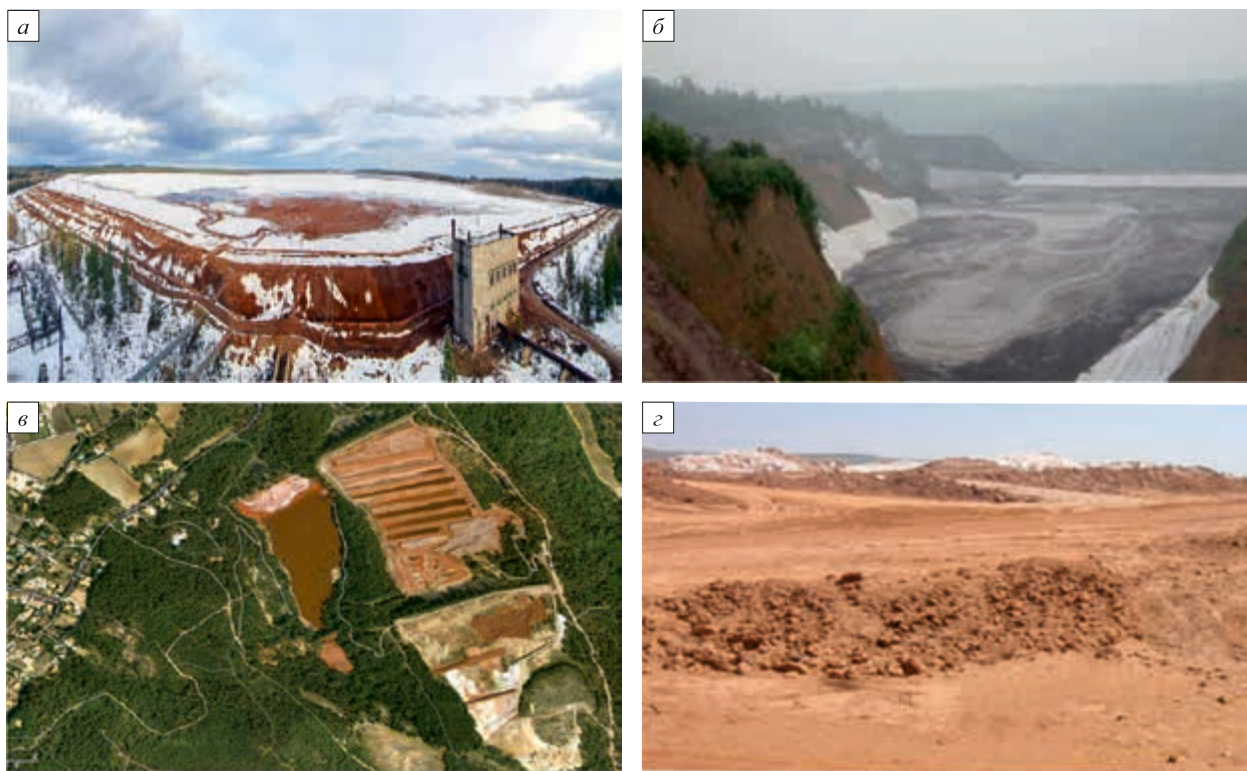


Рис. 1. Шламохранилища красного шлама:  
*a* – Россия; *б* – Китай; *в* – Франция; *г* – Индия

Fig. 1. Depositories of red mud:  
*a* – Russia; *b* – China; *v* – France; *z* – India

чившегося в Венгрии 4 октября 2010 г., а также затопление шламом поселка Колонтар.

Исследования по переработке красных шламов ведутся по всему миру и в настоящее время разработаны сотни способов их утилизации. В последние годы число публикаций по теме рециклинга красных шламов значительно возросло. На рис. 3 представлен график изменения количества публикаций по тематике рециклинга красных шламов по данным реферативной базы Scopus.

Несмотря на многочисленные исследования, до сих пор лишь незначительная часть красных шламов подвергается переработке, что обусловлено низкой рентабельностью большинства технологий, высокими капитальными затратами на освоение новых и сложностью реализации получаемой продукции.

Многокомпонентный состав этих отходов позволяет использовать их в разных отраслях промышленности [11 – 20]. Способы переработки красных шламов можно условно разделить на пирометаллургические,



Рис. 2. Выброс красного шлама в г. Айка (Венгрия)

Fig. 2. Emission of red mud

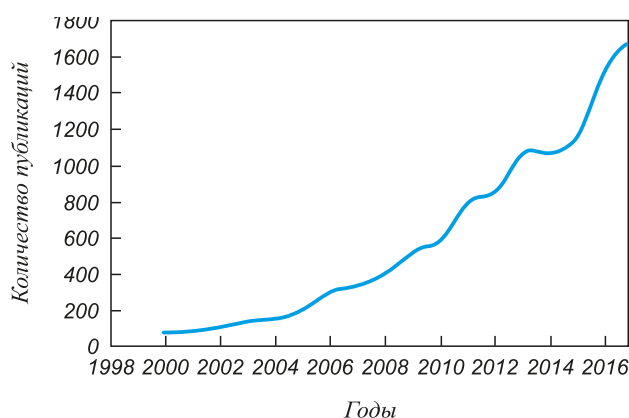


Рис. 3. Количество публикаций с 2000 по 2016 г. по запросам «red mud» или «bauxite residue» в реферативной базе Scopus

Fig. 3. Amount of publications from 2000 to 2016 in the request of “red mud” or “bauxite residue” in Scopus

гидрометаллургические и способы непосредственного использования шламов, например в строительстве [11] или в качестве катализатора химических реакций [12]. Такое разделение является условным, потому что в большинстве случаев предложенные технологии включают в себя как пирометаллургические, так и гидрометаллургические переделы.

В литературе представлено много критических обзоров по способам переработки красных шламов, как рассматривающих все области их применения [13 – 16], так и описывающих конкретные области, например использование их для очистки от загрязняющих веществ [17], извлечения из них металлов [18], пирометаллургической переработки [19], использование в строительстве [20].

В настоящей работе приведен обзор исследований, рассматривающих извлечение из шламов железа пирометаллургическими методами или включающих эти методы в технологическую схему.

### **ХАРАКТЕРИСТИКА КРАСНЫХ ШЛАМОВ**

Высокое содержание в шламах оксидов железа позволяет рассматривать их, прежде всего, в качестве источника железа для металлургической промышленности. Красные шламы представляют собой остаток выщелачивания бокситов раствором NaOH, поэтому содержание в них Na<sub>2</sub>O может достигать до 12,36 % [15]. Химический состав шламов значительно колеблется в зависимости от состава исходных бокситов и параметров выщелачивания. По данным работы [15], содержание основных компонентов красных шламов разных заводов следующее, %: 6,8 – 65,7 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2,12 – 33 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,6 – 23,8 SiO<sub>2</sub>; 0,19 – 46 CaO; 2,5 – 22,6 TiO<sub>2</sub>; 0 – 12,36 Na<sub>2</sub>O; 1 – 30 – влага, летучие, редкоземельные металлы (РЗМ). Из-за столь высоких различий в их составе нельзя выделить одну, подходящую для всех видов шламов, технологию переработки. Однако в большинстве случаев при-

близительный состав красных шламов следующий, %: 41 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 17 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 10 SiO<sub>2</sub>; 9 CaO; 9 TiO<sub>2</sub>; 5 Na<sub>2</sub>O; 10 – влага, летучие, РЗМ [18]. Кроме того, в красных шламах содержатся значительные количества La, Ce, Pr, Nd и других РЗМ с суммарным содержанием 506 – 2500 г/т [21], включая 90 – 110 г/т Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [22].

По фазовому составу красные шламы разных заводов также сильно различаются. Наиболее типичными минералами являются гематит (присутствует в количестве от 7 до 29 % практически во всех шламах), гетит, бемит, гиббсит, анатаз, рутил, ильменит, перовскит, кварц, а также сложные алюмосиликаты типа содалита, канкринита и каолинита [23 – 24]. Размер частиц красных шламов очень мал и в среднем составляет от 100 нм до 200 мкм [25 – 26].

Пирометаллургические способы восстановления железа из красных шламов можно разделить на низкотемпературные способы твердофазного восстановления при температурах до 1200 °С с последующим отделением железа методом магнитной сепарации и высокотемпературные, включающие восстановительную плавку при температурах выше 1400 °С.

### **НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ**

#### **ЖЕЛЕЗА ИЗ КРАСНЫХ ШЛАМОВ**

В работах [27 – 29] был изучен процесс отделения железа из красного шлама способом прямой магнитной сепарации, однако полученные концентраты содержали не более 47 % железа при низкой степени его извлечения. Поэтому прямую магнитную сепарацию нельзя рассматривать как способ выделения железа в отдельный продукт, а только как способ обогащения красного шлама.

Низкотемпературное восстановление при температурах 1050 – 1200 °С позволяет снизить расход электроэнергии на извлечение железа, однако при этом необходимы затраты на дробление спека и магнитную сепарацию магнитных фракций, а извлечение железа не всегда остается удовлетворительным. Отделение магнитных фаз после восстановительного обжига затруднено, так как полученные магнитные фазы имеют слишком маленький размер и трудно отделяются от пустой породы [30]. Для их укрупнения в ходе восстановления используют различные добавки.

В работах [31 – 43] исследовали влияние различных добавок на степень восстановления и отделения железа методом магнитной сепарации после твердофазного восстановления красного шлама.

Авторы работы [31] смешивали красный шлам с углеродом и добавками Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и CaO, после чего проводили карботермическое восстановление смеси с последующей магнитной сепарацией. Были определены оптимальные условия восстановления смеси красного шлама с 9 % Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 9,46 % CaO и 16 % угля. Эту смесь восстанавливали в течение 80 мин при температуре 1150 °С, а затем подвергали магнитной сепарации

в поле со значением магнитной индукции 0,08 Тл. Конечный продукт (металлический порошок железа) содержал 90,28 % Fe со степенью металлизации 94,87 %. Изучение микроструктуры восстановленных образцов показало, что в образцах, полученных без добавок  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , размер зерен железа не превышает 50 мкм, а с добавками  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  их размер превышает 100 мкм.

В другой работе [32] авторы исследовали влияние добавок  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  на процесс карботермического восстановления красного шлама и последующего отделения железа методом магнитной сепарации. При карботермическом восстановлении образца с содержанием 8 %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в смеси с красным шламом и углеродом при температуре 1050 °С в течение 80 мин авторы получили наилучшие результаты. После магнитной сепарации обожженного образца в поле со значением магнитной индукции 0,08 Тл конечный продукт содержал 90,87 % Fe, степень его металлизации составила 94,28 %, а степень извлечения железа в концентрат была равна 95,76 %.

В работах [33, 34] исследовали эффективность добавок  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  на процесс роста зерен железа при карботермическом восстановлении красного шлама. В процессе карботермического восстановления в течение 60 мин при температуре 1050 °С в присутствии 6 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и 6 %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  параметры отделения железа были наилучшими. После магнитной сепарации полученного обожженного образца в поле 0,1 Тл конечный продукт содержал 90,12 % Fe. Степень извлечения железа в концентрат составила 94,95 %. Как показало исследование микроструктуры, в образцах, полученных без добавок, размер зерен железа не превышает 1 – 5 мкм, а с добавками 6 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и 6 %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  их размер был выше 100 мкм.

Авторы работы [35] сообщают, что добавки  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{CaF}_2$  также улучшают эффективность магнитной сепарации восстановленного карботермическим способом железа из красного шлама. Было проведено восстановление образца красного шлама без добавок в течение 180 мин при температуре 1150 °С. Опыты показали, что степень металлизации железа была ниже 90 %. При обжиге смеси с добавками 3 %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и 3 %  $\text{CaF}_2$  при тех же условиях эффективность магнитной сепарации увеличилась, а содержание железа в магнитном концентрате выросло до 92,79 %, степень извлечения железа в концентрат составила 89,57 – 91,15 %.

Авторы работ [36, 37] исследовали зависимость параметров отделения железа методом магнитной сепарации восстановленного красного шлама от количества добавок  $\text{CaCO}_3$  или  $\text{MgCO}_3$ , температуры и времени выдержки. В процессе восстановления смеси в течение 110 мин с соотношениями красный шлам : углерод = = 100:18 и красный шлам : добавки  $\text{CaCO}_3$  или  $\text{MgCO}_3$  = = 100:6 при температуре восстановления 1300 °С результаты оказались наилучшими. После магнитной сепарации содержание железа в магнитном концентрате

составило 88,77 %, степень металлизации 97,69 % при степени извлечения железа в концентрат 81,40 %.

В работе [38] было изучено влияние  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  на восстановление железосодержащих фаз и рост зерен железа в ходе магнетизирующего обжига красного шлама при температурах 1000 – 1200 °С. Показано, что наилучший эффект на восстановление железа и рост его зерен оказывают присадки  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . При этом после восстановления при 1100 °С с присадкой 10 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  более 62 % зерен железа имели размер +0,04 мм.

Несмотря на более низкие энергетические затраты на восстановление соединений железа до магнетита, эти способы являются менее эффективными, чем восстановление до металлического железа. Анализы полученных авторами [39 – 43] концентратов показали, что при восстановлении соединений железа до магнетита в них содержится не более 62 % железа, в то время как при восстановлении до металла содержание железа в магнитной фракции составило 88 – 94 %.

Наилучшие результаты магнитной сепарации были получены после карботермического восстановления красного шлама с добавками  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в интервале температур 1050 – 1150 °С, при этом установлено определяющее влияние этих добавок на процесс роста зерен магнитной фазы.

В работе [44] изучен процесс получения железа прямого восстановления (DRI) в низкотемпературном плазменном реакторе. Показано, что путем восстановления водородом при температуре 300 °С могут быть получены окатыши с содержанием металлического железа более 77 %. При увеличении температуры до 800 °С степень восстановления железа составляет 99,3 %.

Исследован процесс углетермического восстановления красного шлама в микроволновой печи [45]. Показано, что при мощности 3000 Вт и времени выдержки 45 мин извлечение железа после магнитной сепарации составляет 90,64 %.

Таким образом, с помощью низкотемпературного восстановления железа из красного шлама возможно получение полупродуктов с высоким содержанием железа, которые можно использовать в качестве шихты для производства чугуна, стали или для получения чистых порошков железа.

## **ПОДГОТОВКА КРАСНЫХ ШЛАМОВ**

### **К ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ПЛАВКЕ**

Наибольшее количество исследований пирометаллургических способов переработки красных шламов посвящено использованию метода восстановительной плавки, так как он позволяет наиболее эффективно извлекать железо с получением товарной продукции – чугуна или стали.

Из-за высокой дисперсности и наличия большого количества влаги перед восстановительной плавкой

красные шламы необходимо высушить и окусковать, а также удалить содержащуюся в них щелочь, так как она приводит к разрушению футеровки плавильных агрегатов.

**Сушка красных шламов**

Для сушки шламов предложено несколько способов (рис. 4), обзор которых приведен в работе [46].

Опыт эксплуатации комплекса сушки красных шламов фильтр-прессами производительностью 500 – 700 тыс. т/год показал, что на сегодняшний день такой способ является оптимальным [47]. В работе [48] подробно изучен процесс сушки красного шлама, полученного из греческих бокситов.

**Обесщелочивание красных шламов**

Наиболее распространенными технологиями регенерации щелочи из красного шлама обратно в процесс Байера являются способы ее удаления путем добавок извести в систему промывки или после нее. Известно, что добавки извести в шламовую пульпу, в состав которой входит слабощелочная промывная вода, позволяют удалить 70 – 80 % щелочи [49]. Исследования регенерации щелочи из красных шламов путем добавки извести позволили установить оптимальные параметры процесса: температура 80 – 95 °С; Ж:Т от 3:1 до 8:1; дозировка извести 1,5 – 4,0 моля на 1 моль Na<sub>2</sub>O шлама и продолжительность обработки 1,5 – 3,0 ч [50, 51].

В работе [46] красный шлам, содержащий, %: 13,36 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 45,52 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2,8 Na<sub>2</sub>O после промывки в мешалке при Ж:Т = 3:1 и 90 °С в течение двух часов перемешивали с известью из расчета 3 моля CaO<sub>акт</sub> на 1 моль Na<sub>2</sub>O шлама при продолжительности обработки 1,5 – 3,0 ч. Полученный слабый щелочной раствор был направлен в ветвь Байера основного глиноземного

производства. Шлам после регенерации, фильтрации и промывки имел следующий состав, %: 12,6 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 7,9 SiO<sub>2</sub>; 42,7 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3,9 TiO<sub>2</sub>; 18,8 CaO; 0,9 Na<sub>2</sub>O.

Также известны другие способы нейтрализации красных шламов [15], такие, как обесщелочивание морской водой, обработка газами CO<sub>2</sub> и SO<sub>2</sub>, нейтрализация водным раствором, содержащим CaSO<sub>4</sub>, и микробиологическая нейтрализация.

**Окускование красных шламов**

Наиболее распространенными способами окускования красных шламов или восстановленных концентратов является агломерация или получение окатышей.

В работах [52, 53] сообщается, что после агломерации 450 т красных шламов Североуральских бокситов на машине площадью 30 м<sup>2</sup> было получено 240 т агломерата состава, %: 34,4 Fe; 10,76 SiO<sub>2</sub>; 19,01 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4,30 TiO<sub>2</sub>; 10,80 CaO; 0,28 S; 0,30 P. Отмечено, что значительная часть щелочи и 70 % серы удаляется в этом процессе [54 – 56].

Установлена возможность получения из красных шламов качественных по прочности и пористости частично металлизированных окатышей [57, 58]. Окатыши из смеси замасленной прокатной окалины с 75 – 100 % красного шлама при обжиге в интервале температур 1050 – 1150 °С имели предел прочности на сжатие от 464 до 548 Н/окатыш и от 496 до 510 Н/окатыш, предел прочности на удар от 10 до 30 и от 10 до 20, содержание железа от 51,9 до 54,2 % и от 50,8 до 51,5 %, среднее содержание серы 0,4 % [59].

Показано, что в результате обжига шлагоугольных окатышей из красного шлама на агломерационной ленте в течение 10 – 12 мин восстанавливается 55 – 65 % железа [60]. В работе [61] красный шлам CHALCO Shandong Co., LTD (Zibo, China) смешивали с углеродом и восстанавливали в интервале температур

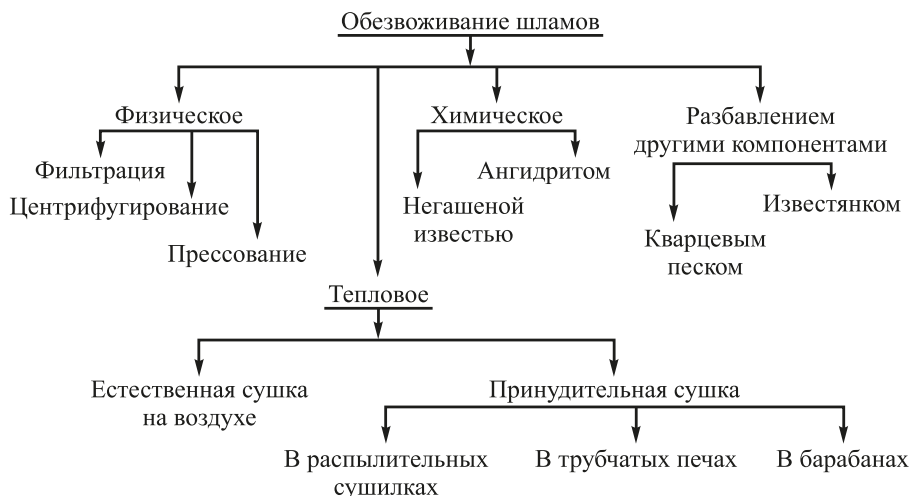


Рис. 4. Способы обезвоживания красного шлама

Fig. 4. Methods of red mud dehydration

1100 – 1200 °С в течении 12 – 20 мин, в результате чего были получены металлизированные окатыши с коэффициентом металлизации 88 %.

## СПОСОБЫ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ПЛАВКИ

### КРАСНЫХ ШЛАМОВ

Основной целью восстановительной плавки красных шламов является перевод железа в отдельную фазу и получение шлака, пригодного для извлечения ценных компонентов, например глинозема, титана, РЗМ или использование его в строительстве, сельском хозяйстве, в качестве десульфуратора стали и т. д. В последнее время все больше работ направлено на разработку многостадийных схем переработки красных шламов с целью максимального использования всей массы шлама без образования дополнительных отходов. В зависимости от концентрации различных элементов в исходном шламе и цели дальнейшего использования шлака плавку ведут с получением чугуна или ферросилиция [62], железотитанкремнистой лигатуры [63, 64], с добавками различных флюсов (в большинстве случаев извести), а также кварцевого песка [65, 66], глинозема [61, 67],  $\text{CaSiO}_3$  [68].

Показано, что добавки извести в процессе восстановительной плавки красного шлама способствуют снижению вязкости шлака и улучшают разделение фаз. При этом, по данным авторов работы [6], оптимальное соотношение  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  равно 0,5. По другим данным [61], оптимальной следует считать основность, равную единице, при которой температура плавления шлака составляет 1400 °С, а извлечение железа 97,6 %. При основности 0,9 и температуре плавки 1750 – 1800 °С кремний, содержащийся в красном шламе, может быть восстановлен алюминием [68]. Добавки глинозема также приводят к получению шлаков с низкой температурой плавления и вязкостью [61, 67]. Для восстановления содержащихся в шламе оксидов железа обычно используют кокс или уголь, а наиболее полное отделение железа достигается при температурах в интервале 1400 – 1700 °С.

### *Плавка с последующим извлечением глинозема*

Из-за наличия в красном шламе высокой концентрации глинозема, целесообразно вести плавку с получением шлаков, пригодных для его извлечения методами гидрометаллургии. При этом предложено использовать алюмокальциевый остаток после выщелачивания в качестве компонента сырьевой смеси для производства портландцемента.

В работах [52, 53, 70] исследовали электроплавку шламов от переработки бокситов Североуральского месторождения с добавкой извести. В результате плавки получали передельный чугун с низким содержанием серы и содержанием фосфора 1 %, а также геленит, со-

державший шлак. Предложен томасовский передел такого чугуна с получением стали, шлака с содержанием 16 – 20 %  $\text{P}_2\text{O}_5$  и шлака с высоким содержанием железа, ванадия и титана. Фосфористый шлак может быть использован в качестве удобрения, а титано-ванадиевый для извлечения Ti и V. Геленит, содержащий шлак, перерабатывали по способу спекания с получением глинозема, а остатки от выщелачивания спека после извлечения из него до 85 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  использовали для производства цемента. Расход электроэнергии на выплавку 1 т чугуна и 1,3 – 1,4 т шлака составлял 2930 кВт·ч. На 1 т красного шлама может быть получено около 0,33 т чугуна, 0,12 т глинозема и 0,44 т белитового шлама, из которого можно получить около 0,8 т цемента.

В ряде работ [71 – 73] для переработки красных шламов перед электроплавкой предложено использовать восстановительный обжиг во вращающихся печах. Шихту, состоящую из красного шлама, угля и извести обжигали во вращающейся печи при температуре 950 – 1050 °С, полученный горячий спек из вращающейся печи непосредственно поступал в электропечь. Дозировка компонентов в шихте соответствовала меньшему соотношению оксидов в шлаке:  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,0 - 2,3$ ;  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2,0$ ;  $\text{CaO}/\text{TiO}_2 = 1$ . Уголь вводили в количестве 12 – 13 % (по углероду) от состава шихты. Изготовленный во вращающейся печи клинкер плавил в электропечи при 1600 – 1650 °С. В результате получены саморассыпающиеся шлаки, из которых путем стандартного выщелачивания извлекали 84 – 88 % глинозема и чугун, по структуре и свойствам соответствующий литейному. В дальнейшем исследования были продолжены и предложена более экономичная схема переработки красных шламов с применением двухступенчатой установки из вращающихся печей, в первой из которых производили предварительное восстановление оксидов железа красных шламов углеродистым восстановителем, а во второй – плавление с извлечением железа в чугун. Проведенная экономическая оценка показала, что энергетические затраты на переработку 1 т красного шлама во вращающихся печах на 60 % ниже, чем в электрических печах, что на 15 % уменьшает эксплуатационные затраты [19].

По способу [74] предложено перерабатывать красный шлам путем его восстановительного обжига во вращающейся печи с добавками извести при температуре 900 – 1100 °С с последующей электроплавкой в интервале температур 1350 – 1600 °С и извлечением глинозема из получаемого шлака путем его выщелачивания  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , содержащим NaOH, или вначале раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , а затем раствором NaOH. Наилучшие результаты по извлечению глинозема были достигнуты при добавке 40 % CaO. При этом извлечение компонентов из красного шлама составило:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 90 %,  $\text{Na}_2\text{O}$  – 61,2 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 69,5 %.

В патенте [75] предложено вводить известняк в получаемый после восстановительной плавки шлак

вне печи из расчета образования в данном шлаке  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ . Изобретение позволяет в два и более раз увеличить производительность печи, существенно снизить энерго- и теплотраты. Из полученного шлака можно извлечь глинозем при температуре  $70^\circ\text{C}$  по методу Байера.

Авторы работы [76] плавили красный шлам в электродуговой печи с добавлением 20 % извести при температуре  $1600 - 1700^\circ\text{C}$ , в качестве восстановителя использовали уголь. Полученный шлак выщелачивали раствором 15 – 50 % (по массе) NaOH в течение 3 ч в интервале температур  $170 - 250^\circ\text{C}$ . В некоторых экспериментах в раствор добавляли  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (10 % с содержанием 120 – 140 г/л на концентрацию NaOH) и NaF (20 г/л). Отношение Т:Ж во всех экспериментах было равным 1:10. Наибольшее извлечение глинозема в раствор было достигнуто при температуре  $250^\circ\text{C}$  и концентрации NaOH, равной 600 г/л, и составило 95 %. Показано, что при добавлении NaF в раствор возможно снизить содержание в растворе Si с 200 мг/л (без добавок) до 50 мг/л. При этом снижение концентрации NaOH до менее 200 г/л приводит к соответствующему снижению выхода глинозема в раствор до 80 %.

В работе [77] изучали извлечение алюминия из шлака восстановительной плавки красного шлама. Высушенный красный шлам в количестве 3,0 – 3,5 кг плавили в лабораторной электродуговой печи при температуре  $1650 - 1700^\circ\text{C}$  в течение 1 ч с добавками 8 – 9 % бурого угольного кокса и 15 % извести в графитовых тиглях. Полученный шлак выщелачивали раствором NaOH (460 г/л) под давлением при температуре  $280^\circ\text{C}$  в течение 120 мин. При этих условиях извлечение алюминия составило 97 % при содержании кремния в растворе 2,2 г/л.

По способу [78] восстановительной плавке подвергают смесь красного шлама с бокситом, молярное отношение содержания CaO к  $\text{SiO}_2$  в которой не более 1,2 – 1,4. В полученный глиноземистый расплав шлака при охлаждении вне печи добавляют известняк и соду, доводят до концентрации из расчета образования в получаемом шлаке ортосиликата кальция  $2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ , ортоферрита кальция  $2\text{CaO}\cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , титаната кальция  $\text{CaO}\cdot \text{TiO}_2$  и алюмината натрия  $\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  и обрабатывают водяным паром. Из полученного шлака извлекают глинозем путем кислотного выщелачивания.

В патенте [79] предложен способ переработки красного шлама путем плавления с предварительным удалением щелочи обработкой шлама гуминовой кислотой. Суспензия из смеси красного шлама и обожженной извести интенсивно перемешивается при температуре  $80 - 100^\circ\text{C}$  в течение 1 – 6 ч, в результате чего большая часть щелочи переходит в раствор, а остаточное содержание ее в шлаке не превышает 1,0 – 1,5 %  $\text{Na}_2\text{O}$ . Остаток подвергается восстановлению во вращающейся печи при температуре  $700 - 1200^\circ\text{C}$  с добавлением углерода, а затем восстановительной плавке с добавле-

нием извести из расчета образования в шлаке двукальциевого силиката. Из получаемого саморассыпающегося шлака извлекают глинозем обработкой раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с последующим осаждением гидроксида алюминия с помощью  $\text{CO}_2$ . Оставшийся после удаления глинозема шлам смешивают с известняком и подвергают обжигу во вращающейся печи с получением портландцемента.

#### Плавка с последующим извлечением $\text{TiO}_2$ и РЗМ

В работе [68] исследовали извлечение РЗМ из шлака восстановительной плавки красного шлама HCL,  $\text{HNO}_3$ , и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Восстановительную плавку проводили в интервале температур  $1500 - 1600^\circ\text{C}$  с добавками волластонита для снижения температуры плавления и вязкости шлака. Наилучшие показатели извлечения РЗМ были достигнуты при температуре плавки  $1500^\circ\text{C}$  с добавкой 20 %  $\text{CaSiO}_3$  и 5 % графита. Извлечение железа составило 85 %. Концентрация РЗМ в шлаке была в 1,4 раза выше, чем в исходном красном шлаке. Показано, что РЗМ, а также алюминий и титан могут быть извлечены путем обработки шлака HCL и  $\text{HNO}_3$ , извлечение скандия возможно путем обработки шлака  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . При температуре растворения  $90^\circ\text{C}$  было достигнуто извлечение в раствор более 95 % Sc, 70 % Ti и более 70 % остальных РЗМ.

При добавлении к красному шламу равного количества доломитизированного известняка и 17 % кокса и дальнейшем плавлении смеси в электропечи, на 1 т чугуна получали 3 т гранулированного шлака. На 1 т шлака добавляли 1,2 т  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 3,6 м<sup>3</sup> воды, выщелачивали 30 – 60 мин с образованием 1 т нерастворимого остатка и 6 м<sup>3</sup> раствора. К 1 т остатка добавляли 1,2 т сырого фосфата и получали 2,2 т минерального удобрения. Раствор разбавляли втрое и жидкостной экстракцией извлекали из него Ti, Zr, La и V.

Красный шлам с содержанием, %: 4,86  $\text{TiO}_2$ ; 37,33  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 18,07  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в смеси с доломитом и углем обжигали при температуре  $1100^\circ\text{C}$  с последующей плавкой в электродуговой печи при температуре  $1550^\circ\text{C}$  в течение 1 ч [80]. В результате такой обработки получили шлак с содержанием 1,25 % оксида титана и чугун с содержанием 1,1 % титана. Полученный шлак обрабатывали 30 %-ным раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при температуре  $90^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. При этом в раствор перешло более 85 % Ti. Полученный раствор разбавляли дистиллированной водой, продували газообразным  $\text{SO}_2$  для перевода железа в трехвалентную форму и экстрагировали 5 %-ным раствором D2ЕНРА в керосине. К органической фазе добавляли 10 %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , в результате  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  выпадал в осадок. После фильтрации твердый осадок обжигали при температуре  $1000^\circ\text{C}$  и получали пигмент  $\text{TiO}_2$  с содержанием 5 ppm Fe.

В работах [6, 81] провели восстановительную плавку красных шламов двух заводов Lunen и Aluminium of

Greese (AoG). Первый шлак плавил без добавок флюсов, а второй с добавками извести в количестве от 10 до 50 % (по массе). В обоих случаях плавку проводили при температуре 1500 °С в графитовых тиглях в лабораторной электродуговой печи в течение 1 ч, в качестве восстановителя использовали буроугольный кокс. При этом после расплавления шихты тигель извлекали из печи для быстрого охлаждения на воздухе.

После восстановительной плавки красного шлама завода Lunep был получен шлак состава, %: 57,6 CaO; 31,7 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 8,92 SiO<sub>2</sub>; 0,45 FeO; 5,87 TiO<sub>2</sub>; 0,047 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и чугуна состава, %: 4,5 C; 0,04 S; 0,4 P; 0,04 Si; 0,4 Cr; 0,07 Ti. При этом извлечение железа в чугун составило 94,1 %. Из полученного шлага извлекали титан и скандий путем выщелачивания HCl, HNO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Серной кислотой из шлага удалось удалить 50 % Cr, 58 % Sc и 38 % Ti. Соляной и азотной кислотами удалилось только соответственно 28 и 35 % Cr, 11 и 6 % Sc, 3 и 2 % Ti. Наилучшие показатели извлечения скандия были достигнуты при использовании серной кислоты.

С целью снижения образования в процессе выщелачивания силикогеля были проведены дополнительные восстановительные плавки красного шлага для перевода SiO<sub>2</sub> в шлаке в фазу CaO·SiO<sub>2</sub>. При добавке 20 % извести был получен шлак состава, %: 43,86 CaO; 38,8 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 7,6 SiO<sub>2</sub>; 1,6 FeO; 7,6 TiO<sub>2</sub>; 0,047 Na<sub>2</sub>O; 0,1 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и чугуна состава, %: 4,5 C; 0,04 S; 0,4 P; 0,04 Si; 0,4 Cr; 0,07 Ti. Авторы статьи указывают, что кристаллический состав шлага может быть изменен путем регулируемого охлаждения шлага, что также может повлиять на последующее извлечение из него титана и скандия.

В работе [82] исследовали извлечение титана и скандия из шлага восстановительной плавки красного шлага путем его обработки H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и смесью H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Плавку проводили в лабораторной электродуговой печи при температуре 1500 – 1550 °С в течение 1 ч с добавками 10 % буроугольного кокса и 20 % извести в графитовых тиглях. Содержание Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в полученном шлаке составило 1,8 %, концентрации Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Sc, Y и Nd выросли в 1,59, 1,54, 1,85 и 1,64 раза соответственно. Полученный шлак выщелачивали 2,5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и смесью 2,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 2,5M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> с отношением Т:Ж 1:10 при 100 °С в течение 30 мин. Наилучшее извлечение скандия было достигнуто выщелачиванием смесью H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Изучали осаждение скандия путем обработки раствора аммиаком в диапазоне рН между 3,3 – 3,8 с двухступенчатым шагом для удаления железа и осаждением скандия раствором (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> в виде ScPO<sub>4</sub>.

#### Плавка красного шлага совместно другими материалами

В настоящее время предложено несколько вариантов совместной плавки красных шлагам с другими отходами и рудами.

По способу [83] предложено плавить смесь красного шлага с колошниковой пылью и бокситовой рудой. При этом компоненты подают в количестве, обеспечивающем получение силикатного модуля (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), равного 0,08 – 0,35, и гидравлического модуля [CaO/(SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)], равного 0,55 – 0,80. Поддержание нужного состава шлага осуществляют добавками оксида или фторида кальция или алюминия. В результате такой переработки получают чугун и шлак, который можно использовать для производства глиноземистого цемента.

Разработана технология [59] совместной переработки красных шлагам и замасленной прокатной окалины пирометаллургическим способом в интервале температур 1520 – 1620 °С. В результате плавки получены чугун и два состава шлагам: с соотношениями (CaO + MgO)/SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>, равными 1,25 и 1,56 соответственно, а также 1,23 и 1,02. Первый состав шлага пригоден для получения глиноземистого цемента, а второй – для извлечения глинозема и редких металлов. Пирометаллургическая переработка на чугун и шлак позволяет сконцентрировать Fe, P и Ga в металле, а Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, TiO<sub>2</sub>, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в шлаке. Совместная плавка замасленной прокатной окалины и красных шлагам дает возможность вдвое повысить выход чугуна или ферросилиция, снизить энергозатраты на плавку, а также в 2 раза уменьшить содержание фосфора в чугуне.

В работе [84] исследовали возможность совместной восстановительной плавки бокситов и красных шлагам с извлечением железа и получением алюмокальциевого шлага, пригодного для выщелачивания глинозема. Для получения чугуна и шлага шихту, содержащую, %: 36,5 боксита Среднего Тимана; 36,5 красного шлага УАЗа; 19,2 извести и 7,8 нефтяного кокса плавил в электрической печи сопротивления в графитовых тиглях при температуре 1500 °С.

В результате восстановительной плавки были получены чугун с содержанием 0,65 % Si и шлак, содержащий, %: 0,9 FeO; 33,1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 5,96 SiO<sub>2</sub>; 2,16 TiO<sub>2</sub>; 9,3 Na<sub>2</sub>O; 45,56 CaO; ∑РЗМ 0,228. Полученный шлак выщелачивали в растворе Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> с добавкой NaOH при Ж:Т = 8:1 в интервале температур 70 – 80 °С с перемешиванием пульпы в течение 40 мин. Извлечение глинозема в алюминатный раствор достигло 91,8 %. Шлам на основе карбоната кальция и гидроксидов металлов содержал 0,302 % РЗМ. Для извлечения РЗМ шлак обрабатывали 30 %-ным раствором HNO<sub>3</sub> при температуре 90 – 95 °С с непрерывным перемешиванием в течение 30 мин, затем раствором NaOH с изменением рН от 0,7 до 3,2; 4,4; 5,5 и 8,0 с промежуточным отделением образующихся осадков и обогащением получаемого осадка путем его обработки в растворе NaOH при рН = 11 и температуре 70 °С. В результате получили раствор алюмината натрия и концентрат РЗМ следующего состава, %: 9,18 РЗМ; 43,31 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 12,90 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 14,81 MgO; 5,68 SiO<sub>2</sub>; 5,30 CaO; 3,3 MnO и 4,59 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Он может быть использован как сырье для получения отдельных редкоземельных элементов.

Авторы работы [69] путем восстановительной плавки красного шлама с добавками алюминиевых шлаков (с содержанием более 65 % соединений алюминия) и извести получали глиноземистый цемент и ферросилиций. Красный шлак смешивали с отходами и плавляли в графитовом тигле в индукционной печи при температуре 1750–1800 °С. Восстановителем служил алюминий, находящийся в составе алюминиевых шлаков. Исследовали влияние основности, времени плавки и количества алюминиевых шлаков на состав металла и шлака. Оптимальные параметры плавки определили как 20 % алюминиевого шлака, основность 0,9 и время плавки 40 мин. При этом полученный шлак имел состав, %: 14,25 CaO; 74,94 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4,02 SiO<sub>2</sub>; 0,17 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4,21 MgO; 0,20 TiO<sub>2</sub>, а металл в основном содержал FeSi. По китайскому национальному стандарту полученный шлак соответствует марке алюминатного цемента СА-60, также такой шлак может быть использован для десульфурации стали.

В работе [85] изложены результаты экспериментов по получению из красного шлама и латеритной никелевой руды легированного Ni и Cr чугуна. Чугун получали путем восстановительной плавки смеси в электродуговой лабораторной печи при температуре около 1600 °С в течение 35 мин с добавками 29 % угля и 3 % извести. Полученный чугун содержал 1,5–2,0 % Ni и 0,7–0,8 % Cr при соотношении красного шлама и латеритной никелевой руды от 80:20 до 70:30 соответственно. При этом была достигнута степень восстановления 93,7 % для Fe и 99,83 % для Ni.

#### Плавка с извлечением железа и получением конструкционных материалов

Красные шламы накоплены в огромном количестве, поэтому для достижения наибольшего экологического эффекта предложено использовать шлак, полученный после восстановительной плавки красного шлама, для производства различных строительных материалов.

В опытно-промышленном масштабе опробована технология производства из красного шлама ферросилиция с 16–18 % Si [65] или чугуна [66] и минеральной ваты. Технология предусматривает сушку красного шлама в пресс-фильтрах, смешение с флюсами (известью и кварцевым песком, 350 кг/т шлама) и плавку в электродуговой печи с получением чугуна и шлака, из которого путем фибризации (распыления) получают минеральную вату. В опытных плавках отношение (CaO + MgO)/SiO<sub>2</sub> составляло от 0,9 до 1,1, температура плавления шлака 1580 °С. В результате плавки получали чугун состава, %: 0,01 Si; 0,26 S; 0,08 P; 3,36 C; 0,82 Cr и шлак состава, %: 27,6 SiO<sub>2</sub>; 20,9 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 5,63 TiO<sub>2</sub>; 25,3 CaO; 2,45 Na<sub>2</sub>O; 0,20 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 0,4 S; 8,89 MgO; 2,98 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Извлечение железа составило 70 % при расходе электроэнергии 1508 кВт·ч на 1 т красного шлама.

Предложено подвергать смесь красного шлама с отходами извести или мела (5–20 %), строительного песка (5–40 %) и восстановителя (низкосортный уголь или отходы углеобогащения) термической обработке с получением ферросилиция и смешанного шлакового вяжущего [86]. Термическую обработку шихты осуществляют последовательно в нескольких агрегатах. После смешения шихта поступает в установку прямоточно-вихревого типа, где происходит частичное восстановление оксидов железа красного шлама при температуре 1300–1500 °С продуктами сгорания топлива при недостатке кислорода, а затем подвергается плавлению в установке электродугового нагрева при температуре 1800 °С. Получаемый шлак после грануляции и помола смешивают с красным шламом в соотношении молотый продукт/красный шлак 1: (0,1–1). К полученной смеси добавляют активный компонент в виде одного из растворов NaOH, KOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, CaSO<sub>3</sub>, причем соотношение указанных веществ к продукту помола составляет 2–10 %. В результате такой обработки получают смешанное вяжущее, имеющее прочность в возрасте 3 суток 8–25 МПа, 7 суток 19–32,7 МПа, 28 суток 31–40,6 МПа, что соответствует портландцементу марок М300–М400.

В работе [67] описано использование шлака восстановительной плавки красного шлама в качестве добавки в портландцемент. Шлак получали путем восстановительной плавки красного шлама АО «Уральский алюминиевый завод». Перед плавкой из шлама была предварительно удалена щелочь путем его обработки известковым молоком, содержание Na<sub>2</sub>O после обработки составило 0,4 %. Красный шлак плавляли в печи с графитовым нагревателем с добавками Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в интервале температур 1550–1700 °С, в качестве восстановителя использовали углерод. В результате экспериментов получили чугун состава, %: 0,022 S; 0,32 P; 0,30 Si; 0,4 Cr; 0,07 Ti. Полученные шлаки испытывали в качестве добавки в портландцемент. Показано, что такие шлаки могут быть использованы в качестве расширяющей алюминатной добавки в цемент с получением напрягающего портландцемента или портландцемента с минеральными добавками. В работах [69, 83] показана возможность получения из красных шламов путем восстановительной плавки чугуна и глиноземистого цемента.

#### Использование новых процессов восстановительного плавления

Использование традиционных металлургических плавильных агрегатов требует специальной подготовки красных шламов к плавлению – окускованию, сушке и удалению щелочи. Эти операции приводят к высоким затратам и снижению экономической эффективности переработки, поэтому для получения наибольшего экономического эффекта предложено использовать для ре-

циклинга этих отходов новые жидкофазные процессы, такие как РОМЕЛТ [87] и МАГМА [88, 63].

В работе [87] показано, что красные шламы с добавками извести и обожженного доломита могут быть переработаны в жидкофазном плавильном агрегате РОМЕЛТ с получением чугуна и шлака, который пригоден для использования в цементной промышленности. При этом получают приемлемые по вязкости шлаки, которые имеют температуру плавления около 1450 °С при соотношении  $\text{CaO/SiO}_2 = 1,5$ . Получаемый в результате плавки чугун содержит 0,051 % S и 0,12 % P. Основными недостатками этого процесса являются высокий расход энергоносителей и низкое качество получаемого металла, что приводит к невысокой экономической эффективности технологии [89].

Описана пирометаллургическая технология переработки красного шлама путем плавления в топливно-кислородном гарнисажном агрегате МАГМА [88]. Агрегат представляет собой печь, охлаждаемую жидко-металлическим теплоносителем с подачей материалов сверху печи, нагрев осуществляется сжиганием смеси природного газа с кислородом. Схема переработки красного шлама в этом агрегате представлена на рис. 5 [88].

Процесс заключается в проплавлении высушенного отходящими газами и нагретого до температуры 900 – 950 °С красного шлама с добавками извести и восстановителя, плавлении шихты и выпуске чугуна и шлака, который представляет собой клинкер глиноземистого цемента. Кроме того, методом углетермического восстановления из такого шлака может быть получен

комплексный Fe–Si–Al–Ti сплав и алюмокальциевый шлак [63]. Производительность такого агрегата по проплавленному осушенному шламу составляет 300 – 320 тыс. т в год. Процесс переработки красного шлама полностью безотходный. На 1 т переплавленного шлама производится 320 – 350 кг чугуна и 500 – 550 кг клинкера глиноземистого цемента. При переработке 1 т осушенного до влажности 10 % шлама расходуется 170 – 200 кг энергетического угля, 50 – 100 кг известняка, 50  $\text{нм}^3$  природного газа и 100  $\text{нм}^3$  кислорода.

Сведения о промышленном использовании процессов МАГМА и РОМЕЛТ для переработки красных шламов в литературе отсутствуют.

### Переработка красных шламов в плазменных печах

Компанией NALCO разработан процесс получения чугуна из красных шламов в плазменной печи [90]. Смесь из красного шлама, извести, кварца и графита плавил в плазменной печи при температуре 1600 °С в течение 20 – 30 мин. В качестве плазмообразующего газа использовали аргон. Наилучшее извлечение железа составило 70 % при основности 0,3, выдержке 25 мин и мощности 12,5 кВт. В результате экспериментов был получен чугун состава, %: 4,1 C; 0,051 S; 0,198 P; 0,07 Si и шлак состава, %: 13,49  $\text{SiO}_2$ ; 41,82  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 20,29 CaO; 3,94  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 5,03 FeO; 5,8 MgO. Полученный шлак предложено использовать в строительстве.

В дальнейшем работа была продолжена [91] и разработана экологически чистая технология переработки красных шламов с получением «зеленой стали», включающая стадии магнетирующего обжига, магнитной сепарации восстановленного железа и плавку концентрата в водородном плазменном плавильном реакторе. При этом исследован процесс магнетирующего обжига в обжиговой печи с нижним уклоном. Магнитную фракцию выделяли водной сепарацией в низко-интенсивном магнитном сепараторе с магнитной индукцией 2000 Гс. Полученный концентрат плавил в плазменной печи при температуре 2000 °С и продувкой водородом. В результате плавки получили металл с низким содержанием углерода содержащий, %: 0,02 P; 0,07 S; 0,02 C.

Предложенные методы имеют ограниченное применение в промышленности из-за конструктивных недостатков плазменных печей и высокой стоимости получения чистого водорода.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлен обзор отечественной и мировой научно-технической литературы за 1962 – 2018 гг. по вопросу пирометаллургических методов рециклинга красных шламов – отходов производства глинозема по способу Байера. Анализ представленных в научно-технической литературе работ показал, что красные шламы

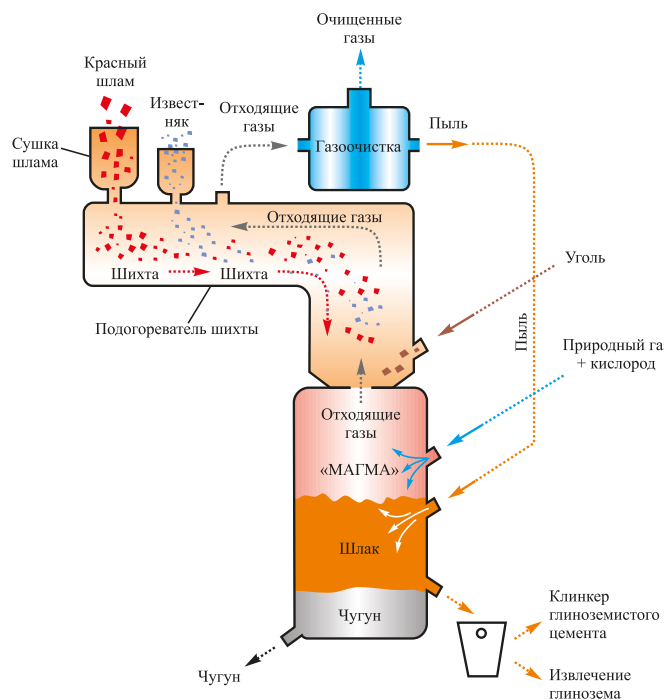


Рис. 5. Принципиальная схема переработки красного шлама процессом «МАГМА»

Fig. 5. Schematic diagram of “MAGMA” processing of red mud

представляют собой сложные техногенные материалы, содержащие ряд ценных компонентов, в том числе железо, алюминий, титан, редкоземельные металлы.

Красных шламов в мире накоплено около 4 млрд т, они представляют большую опасность для окружающей среды. Максимальный экологический и экономический эффект от их переработки может быть получен только при использовании высокопроизводительных комплексных технологий, не приводящих к образованию новых отходов.

Этому требованию отвечают пирометаллургические технологии, которые позволяют наиболее полно извлекать из красных шламов железо, а также получать шлаки, которые могут быть использованы для извлечения глинозема, титана и РЗМ, получения строительных материалов, таких как цементы различных марок, минеральная вата и флюсовых материалов для металлургии.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Zhang R., Zheng S., Ma S., Zhang Y. Recovery of alumina and alkali in Bayer red mud by the formation of andradite-grossularhydrogarnet in hydrothermal process // *Journal of Hazardous Materials*. 2011. Vol. 189. P. 827 – 835.
- Evan K. The history, challenges and new developments in the management and use of bauxite residue // *Journal of Sustainable Metallurgy*. 2016. Vol. 2. P. 316 – 331.
- Трушко В.Л., Утков В.А., Бажин В.Ю. Актуальность и возможности полной переработки красных шламов глиноземного производства // *Записки Горного института*. 2017. Т. 227. С. 547 – 553.
- Актуальные аспекты экологически чистого производства и рециклинга металлов / Н.Н. Мартынов, Н.А. Мартынова, П.И. Черноусов, А.Н. Пыриков. – М.: Роликс, 2014. – 256 с.
- Zhaobo L., Hongxu L. Metallurgical process for valuable elements recovery from red mud – a review // *Hydrometallurgy*. 2015. Vol. 155. P. 29 – 43.
- Kaussen F., Friedrich B. Reductive smelting of red mud for iron recovery // *Chemie Ingenieur Technik*. 2015. Vol. 87. No. 11. P. 1535 – 1542.
- Anton A., Rekasi M., Uzinger N. etc. Modelling the potential effects of the hungarian red mud disaster on soil properties // *Water, Air, & Soil Pollution*. 2012. Vol. 223. No. 8. P. 5175 – 5188.
- Boily R. Twenty cases of red hazard, an inventory of ecological problems caused by bauxite residue from alumina production // Conference paper in Inforex on October 3, 2012, Larval, Quebec, Canada. Available at URL: [www.orbitealumine.com/media/upload/filings/Twenty\\_Cases\\_of\\_Red\\_Hazard\\_-\\_PublicVF.pdf](http://www.orbitealumine.com/media/upload/filings/Twenty_Cases_of_Red_Hazard_-_PublicVF.pdf) (Accessed 15.06.2018).
- Mayes W.M., Jarvis A.P., Burke I.T. Dispersal and attenuation of trace contaminants downstream of the Ajka bauxite residue (red mud) depository failure, Hungary // *Environmental Science & Technology*. 2011. Vol. 45. No. 12. P. 5147 – 5155.
- Grenczy G., Wegmuller U. Persistent scatterer interferometry analysis of the embankment failure of a red mud reservoir using ENVISAT ASAR data // *Natural Hazards*. 2011. Vol. 59. P. 1047 – 1053.
- Tsakiridis P.E., Agatzini-Leonardou S., Oustadakis P. Red mud addition in the raw meal for the production of Portland cement clinker // *Journal of Hazardous Materials*. 2004. Vol. 116. No. 1 – 2. P. 103 – 110.
- Cakici A.I., Yanik J., Karayildirim S.U.T., Anil H. Utilization of red mud as catalyst in conversion of waste oil and waste plastics to fuel // *Journal of material cycles and waste management*. 2004. Vol. 6. No. 1. P. 20 – 26.
- Power G., Grafe M., Klauber C. Bauxite residue issues: I. Current management, disposal and storage practices // *Hydrometallurgy*. 2011. Vol. 108. No. 1 – 2. P. 33 – 45.
- Klauber C., Grafe M., Power G. Bauxite residue issues: II. Options for residue utilization // *Hydrometallurgy*. 2011. Vol. 108. No. 1 – 2. P. 11 – 32.
- Grafe M., Power G., Klauber C. Bauxite residue issues: III. Alkalinity and associated chemistry // *Hydrometallurgy*. 2011. Vol. 108. No. 1 – 2. P. 60 – 79.
- Grafe M., Klauber C. Bauxite residue issues: IV. Old obstacles and new pathways for in situ residue bioremediation // *Hydrometallurgy*. 2011. Vol. 108. No. 1 – 2. P. 46 – 59.
- Liu Y., Naidu R., Ming H. Red mud as an amendment for pollutants in solid and liquid phases // *Geoderma*. 2011. Vol. 163. No. 1 – 2. P. 1 – 12.
- Liu Y., Naidu R. Hidden values in bauxite residue (red mud): recovery of metals // *Waste Management*. 2014. Vol. 34. No. 12. P. 2662 – 2673.
- Пирометаллургическая переработка комплексных руд / Л.И. Леонтьев, И.А. Ватолин, С.В. Шаврин, И.С. Шумаков. – М.: Металлургия, 1997. – 432 с.
- Lima M.S.S. etc. Red mud application in construction industry: review of benefits and possibilities // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2017. Vol. 251. P. 1 – 10.
- Binnemans K., Jones P.T., Blanpain B. etc. Towards zero-waste valorization of rare-earth-containing industrial process residues: A critical review // *Journal of Cleaner Production*. 2015. Vol. 99. P. 17 – 38.
- Быховский Л.З., Архангельская В.В., Тигунов Л.П., Ануфриева С.И. Скандий России: перспективы освоения минерально-сырьевой базы и развития производства. – М.: ВИМС «Минеральное сырье». Серия геолого-экономическая, № 22. 2007. – 45 с.
- Li L.Y. Properties of red mud tailings produced under varying process conditions // *Journal of Environment Engineering*. 1998. Vol. 124. No. 3. P. 254 – 264.
- Li L.Y., Rutherford G.K. Effect of bauxite properties on the settling of red mud // *International Journal of Mineral Processing*. 1996. Vol. 48. No. 3 – 4. P. 169 – 182.
- Pradhan J., Das S.N., Das J. etc. Characterization of Indian red muds and recovery of their metal values // Conference paper on: Annual meeting and exhibition of the Minerals, Metals and Materials Society 4 – 8 February, 1996, Anaheim, CA (United States). P. 87 – 92.
- Roach G.I.D., Jamieson E., Pearson N., Yu A.B. Effect of particle characteristics on the solids density of Bayer mud slurries // Chapter in Book: *Light Metals*, TMS, 2001, New Orleans. P. 51 – 58.
- Zhang P.X., Zhou X.L., Shangguan C.C. Recovering iron from red mud with high gradient magnetic separator // *Applied Mechanics and Materials*. 2014. Vol. 644 – 650. P. 5447 – 5450.
- Fofana M., Kmet S., Jakabsky S. Treatment of red mud from alumina production by high-intensity magnetic separation // *Magnetic and Electrical Separation*. 1995. Vol. 6. P. 243 – 251.
- Li Y., Chen H., Wang J. Research on red mud treatment by a circulating superconducting magnetic separator // *Environmental Technology*. 2014. Vol. 35. No. 10. P. 243 – 249.
- Podgorodetskii G.S., Gorbunov V.B., Korovushkin V.V. etc. Structure of the red mud from Ural Aluminum Plant after heat treatment in reducing gas // *Steel in Translation*. 2012. Vol. 42. No. 5. P. 379 – 386.
- Chun T. J., Zhu D. Q., Pan J. etc. Preparation of metallic iron powder from red mud by sodium salt roasting and magnetic separation // *Canadian Metallurgical Quarterly*. 2014. Vol. 53. No. 2. P. 183 – 189.
- Zhu D.Q., Chun T.J., Pan J. etc. Recovery of iron from high-iron red mud by reduction roasting with adding sodium salt // *Journal of Iron and Steel Research International*. 2012. Vol. 19. No. 8. P. 1 – 5.
- Rao M.J., Zhuang J.Q., Li G.H. etc. Iron recovery from red mud by reduction roasting-magnetic separation // *Proceedings of the symposia TMS Light Metals on March 3 – 7, 2013, San Antonio, Texas, USA*. P. 125 – 130.

34. Li G.H., Liu M.X., Rao M.J. Stepwise extraction of valuable components from red mud based on reductive roasting with sodium salts // *Journal of Hazardous Materials*. 2014. Vol. 280. P. 774 – 780.
35. Huang Z.C., Cai L.B., Zhang Y.B. etc. Reduction of iron oxides of red mud reinforced by  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and  $\text{CaF}_2$  // *Journal of Central South University (science and technology)*. 2010. Vol. 41. No. 3. P. 838 – 844.
36. Liu W.C., Yang J.K., Xiao B. Application of Bayer red mud for iron recovery and building material production from aluminosilicate residues // *Journal of Hazardous Materials*. 2009. Vol. 161. No. 1. P. 474 – 478.
37. Liu W.C., Yang J.K., Xiao B. Recovering iron and preparing building material with residues from Bayer red mud // *The Chinese journal of nonferrous metals*. 2008. Vol. 18. No. 1. P. 187 – 192.
38. Грудинский П.И., Дюбанов В.Г., Зиновьев Д.В., Железный М.В. Исследование процессов твердофазного восстановления и роста зерен железа в красном шламе в присутствии солей щелочных металлов // *Металлы*. 2018. № 6. С. 1 – 8.
39. Liu Y., Zhao B., Yang T. Recycling of iron from red mud by magnetic separation after co-roasting with pyrite // *Thermochemica Acta*. 2014. Vol. 588. P. 11 – 15.
40. Liu Y.J., Zuo K.S., Yang G. Recovery of ferric oxide from Bayer red mud by reduction roasting-magnetic separation process // *Journal of Wuhan University of Technology Material Science Edition*. 2016. Vol. 31. No. 2. P. 404 – 407.
41. Xue Q.-H., Chen Y.-W. Experimental study of iron recovering from high iron contained red mud by Bayer process // *KuangwuYanshi journal of mineralogy and petrology*. 2011. Vol. 31. No. 4. P. 7 – 12.
42. Li X.B., Xiao W., Liu W. Recovery of alumina and ferric oxide from Bayer red mud rich in iron by reduction sintering // *Transactions of nonferrous metals society of China*. 2009. Vol. 19. P. 1342 – 1347.
43. Liu W., Zhang L. etc. Experimental and simulative study on phase transformation in Bayer red mud soda-lime roasting system and recovery of Al, Na and Fe // *Minerals Engineering*. 2012. vol. 39. P. 213 – 218.
44. Bhoi B., Rajput P., Mishra C.R. Production of green direct reduced iron (DRI) from red mud of Indian Origin: A Novel Concept. Conference paper on: Proceedings of 35th International ICSOBA Conference, 2 – 5 October. 2017. Hamburg, Germany.
45. Cong Y.L., He Z.J., Zhang J.H., Pang Q.H. Experimental study on iron recovery by microwave carbon heat reduction-magnetic separation from red mud // *Metalurgija*. 2018. Vol. 57. No. 1 – 2. P. 75 – 78.
46. Корнеев В.И. Сусс А.Г., Цеховой А.И. Красные шламы. Свойства, складирование, применение. – М.: Металлургия, 1991. – 144 с.
47. Утков В.А., Николаев С.А., Сизяков В.М. и др. Опыт освоения подготовки и использования отвальных шламов глиноземного производства // *Металлург*. 2008. № 11. С. 60 – 62.
48. Panagiotis M., Angelopoulos, Balomenos E., Taxiarchou M. Thin-layer modeling and determination of effective moisture diffusivity and activation energy for drying of red mud from filter presses // *Journal of Sustainable Metallurgy*. 2016. Vol. 2. No. 4. P. 344 – 352.
49. Лайнер А.И., Коленкова М.А. Некоторые пути рационализации производства глинозема // *Изв. вуз. Цветная металлургия*. 1958. № 3.
50. Шмигидин Ю.И., Рыцк Л.М. Исследование физических и фильтративных свойств красных шламов от переработки импортных бокситов // *Исследование сырья, аппаратуры и технологии глиноземного производства*: Сб. тр. – Санкт-Петербург: Всесоюзный алюминиево-магний институт, 1991. С. 55 – 61.
51. Григорьев Г.Д. Исследование технологии комплексной переработки высокожелезистого алюминиевого сырья: Автореф. дисс. ... к-та техн. наук. – Ленинград: Всесоюзный алюминиево-магний институт, 1971. – 23 с.
52. Архипов О.А., Волкова П.И., Павлов Ф.Н. Переработка красных шламов на чугуна, саморассыпающийся глиноземистый шлак и цемент // *Цветная металлургия*. 1962. № 20.
53. Еремин Н.И., Григорьева Г.Д., Козлов В.М. Разработка технологии комплексной переработки бокситов // *Изв. вуз. Цветная металлургия*. 1975. № 6. С. 166 – 168.
54. Миллер В.Я., Иванов А.И., Утков В.А. Поведение серы и щелочей при агломерации красных шламов // *Журнал прикладной химии*. 1965. № 11. С. 57 – 60.
55. Иванов А.И. Исследование поведения щелочи при комплексной переработке красных шламов алюминиевых заводов: Автореф. дисс. ... к-та техн. наук. – Свердловск: Уральский политехнический институт, 1964. – 12 с.
56. Зелеская С.В. Десульфурация в процессе агломерации и восстановительной плавки агломератов красного шлама // *Тр. по химии и химической технологии*: Сб. тр. – Горький, 1969. Вып. 2.
57. Гагарина И.М., Мещерякова Н.И., Яковлев Л.С. Производство частично металлизированных окатышей из красных шламов // *Черная металлургия. Бюл. ин-та «Черметинформация»*. 1972. № 19.
58. Утков В.А., Леонтьев Л.И., Матяш В.Г. и др. Исследование процессов восстановления окискованного красного шлама // *Исследование новых процессов и аппаратов в производстве глинозема и попутных продуктов*: Сб. тр. – Ленинград: Всесоюзный алюминиево-магний институт, 1985.
59. Танутров И.Н., Свиридова М.Н., Савеня А.Н. Новая технология совместной переработки техногенных отходов // *Металлургия цветных металлов*. 2013. № 1. С. 21 – 26.
60. Pat. 657170 US. Gas-solid reaction / Ban T.E., Goetzman H.E. 1967.
61. Ning G., Zhang B., Liu C. etc. Large-scale consumption and zero-waste recycling method of red mud in steel making process // *Minerals*. 2018. Vol. 8. No 102. P. 1 – 16.
62. Пат. 2441927 RU. Способ переработки шламов глиноземного производства / Е.А. Анциферов, И.М. Щадов, К.С. Елкин, и др.; заявл. 15.03. 2010; опубл. 10.02.2012. Бюлл. № 14.
63. Пат. 2479648 RU. Способ пирометаллургической переработки красных шламов / Голубев А.А., Гудим Ю.А.; заявл. 07.11. 2011; опубл. 20.04.2013.
64. Пат. 2245371 RU. Способ переработки красного шлама глиноземного производства / Е.А. Коршунов, С.П. Буркин, Ю.Н. Логинов и др.; заявл. 02.03. 2003; опубл. 27.01.2005. Бюл. № 3.
65. Pat. 0113925 A1 US. Method and system for processing red mud / Philippe K., Perry D. 2011.
66. Balomenos E., Kastritis D., Paniais D. etc. The Enxal bauxite residue treatment process: industrial scale pilot plant results // *Chapter in Book: Light Metals*. TMS. 2014. P. 143 – 147.
67. Зиновьев Д.В., Дюбанов В.Г., Шутова А.В., Зиняева М.В. Рециклинг красных шламов с получением металла и специальных добавок в цемент // *Металлы*. 2015. № 1. С. 22 – 24.
68. Vogra C.R., Blanpain B., Pontikes Y. etc. Smelting of bauxite residue (red mud) in view of iron and selective rare earths recovery // *Journal of Sustainable Metallurgy*. 2016. Vol. 2. No. 1. P. 28 – 37.
69. J. Hu, Y. Li, K. Wu etc. The exploration on synthesis of calcium aluminated and Fe-Si alloys using red mud and aluminum dross // *Advanced Materials Research*. 2010. Vol. 97 – 101. No. 1. P. 1104 – 1108.
70. Архипов О.А. Полупромышленные испытания технологической схемы комплексной переработки красных шламов // *Комплексная переработка полиметаллического сырья*: Сб. тр. – М.: Металлургия, 1965.
71. Кудинов Б.З., Бычин А.И., Леонтьев Л.И. и др. Полупромышленные испытания схемы металлургической переработки красных шламов во вращающихся печах // *Цветные металлы*. 1967. № 1. С. 46.
72. Бычин А.И., Кудинов Б.З. Перспективы комплексной металлургической переработки красных шламов // *Цветные металлы*. 1963. № 2. С. 49 – 52.
73. Еремин Н.И. Способы комплексной переработки красных шламов с получением металлического железа: В кн. «Комплексное использование бокситов». Матер. совещания специалистов ВАМИ-ФКИ 25 – 27 сентября 1970 г. – Будапешт, 1972.
74. Pat. 557341 US. Method for treatment of red mud / R. G. Dobos, Z. Felfoldi etc. 1975.

75. Пат. 2356955 RU. Способ получения алюмокальциевых шлаков / Первушин Н.Г., Первушина В.П., заявл. 24.04.2007; опубл. 27.05.2009. Бюл. № 15.
76. Kaussen F., Sofras I. A., Friedrich B. Carbothermic reduction of red mud in an EAF and subsequent recovery of aluminium from the slag by pressure leaching in caustic solution // Conference paper in: Bauxite residue valorisation and best practices, 5 – 7 October. 2015. Leven, Belgium.
77. Kaben F.M., Friedrich B. Phase characterization and thermochemical simulation of (landfilled) bauxite residue (“red mud”) in different alkaline processes optimized for aluminum recovery // Hydro-metallurgy. 2018. Vol. 176. P. 49 – 61.
78. Пат. 2428490 RU. Способ переработки красных шламов / Первушин Н.Г., Первушина В.П., заявл. 11.06.2009; опубл. 10.09.2011. Бюл. № 25.
79. Pat. 204216 US. Method for processing of red mud / L. Kapolyi, F. Lazar, B. Galauner etc. 1971.
80. Ercag E., Apak R. Furnace smelting and extractive metallurgy of red mud: recovery of  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$  and pig iron // Journal of chemical technology and biotechnology. 1997. No. 70. P. 241 – 246.
81. Alkan G., Xakalashе B., Yagmurlu B. etc. Conditioning of red mud for subsequent titanium and scandium recovery – a conceptual design study // World of Metallurgy – ERZMETALL. 2017. Vol. 70. No. 2. P. 241 – 246.
82. Yagmurlu B., Alkan G., Xakalashе B. etc. Combined SAF smelting and hydrometallurgical treatment of bauxite residue for enhanced valuable metal recovery. Travaux 46. Proceedings of 35th International ICSOBA Conference 2 – 5 October. 2017. Hamburg, Germany.
83. Пат. 2086659 RU. Способ переработки железоглиноземистого сырья / С.П. Буркин, Ю.Н. Логинов и др., заявл. 03.09.1993; опубл. 10.08.1997. Бюл. № 22.
84. Кожевников Г.Н., Водопьянов А.Г., Паньков В.А., Кузьмин Б.П. Совместная комплексная переработка бокситов и красных шламов // Цветные металлы. 2013. № 12. С. 36 – 39.
85. He A., Zeng J. Direct preparation of low Ni-Cr alloy cast iron from red mud and laterite nickel ore // Materials and Design. 2017. Vol. 115. P. 433 – 440.
86. Пат. 2179590 RU. Способ утилизации красного шлама-отхода глиноземного производства / Щукин В.С., заявл. 18.07.2000; опубл. 20.02.2002. Бюл. № 5.
87. Процесс Ромелт / В.А. Роменец, В.С. Валавин, А.Б. Усачев и др. – М.: МИСиС. Руда и Металлы, 2005. – 400 с.
88. Гудим Ю.А., Голубев А.А. Эффективные способы утилизации отходов металлургического производства Урала // Экология и промышленность России. 2008. № 12. С. 4 – 8.
89. Подгородецкий Г.С., Ширяева Е.В., Горбунов В.Б., Козлова О.Н. Проблемы эффективной переработки красных шламов // Экология и промышленность России. 2015. Т. 19. № 12. С. 46 – 53.
90. Mukherjee P.S., Bhoi B., Mishra C.R. etc. Production of pig iron from NALCO red mud by application of plasma smelting technology // Chapter in Book: Light Metals. TMS. 2012. P. 99 – 103.
91. Bhoi B., Behera P.R., Mishra C.R. Production of green steel from red mud: a novel concept // Conference paper on: 6th International symposium on high-temperature metallurgical processing 15–19 March. 2015. Walt Disney World, Orlando, Florida, USA.

Поступила 17 июля 2018 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2018. VOL. 61. NO. 11, pp. 843–858.

## GLOBAL RECYCLING EXPERIENCE OF RED MUD – A REVIEW. PART I: PYROMETALLURGICAL METHODS

*D.V. Zinoveev<sup>1</sup>, P.I. Grudinskii<sup>1</sup>, V.G. Dyubanov<sup>1</sup>, L.V. Kovalenko<sup>1</sup>, L.I. Leont'ev<sup>1,2,3</sup>*

<sup>1</sup> Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS, Moscow, Russia

<sup>2</sup> National University of Science and Technology “MISIS” (MISIS), Moscow, Russia

<sup>3</sup> Scientific Council on Metallurgy and Metal Science of Russian Academy of Sciences (Department of Chemistry and Material Sciences), Moscow, Russia

**Abstract.** This review considers the papers aimed to find an effective solution to the red mud utilization problem. Red mud or bauxite residue is a hazardous materials that are generating during production of alumina by the Bayer process. Depending on the composition of bauxite and the technology, production of 1 ton alumina forms from 0.9 to 1.5 tons of this waste. The global inventory of red mud is estimated at about 4 billion ton in 2015. The main quantity of bauxite residue is not processed, but pumped into land-based ponds and it leads to environmental pollution. In 2010 in Hungary a pond containing red mud were collapsed, freeing about 700 thousand m<sup>3</sup> of liquid waste, as a result 10 people were died, about 350 houses were destroyed and significant regions were polluted. Red mud obtained by different plants has various chemical and phase compositions. Despite this fact the main components of red mud is iron-containing minerals, so bauxite residue can be considered primarily as a raw material for the metallurgical industry. This part of the review considers pyrometallurgical methods for of red mud treatment, including both methods of low-temperature reduction at temperatures of 1050 – 1200 °C and high-temperature reduction melting, as well as utilization methods of the resulting slags. These

slag utilization methods can be used for extraction of alumina, titanium and rare-earth metals, obtaining building materials such as various cements, mineral wool and flux materials for metallurgy. Methods of alkali removing, drying and agglomeration of red mud also considered. It has been shown that the best ways of bauxite residue recycling are the pyrometallurgical methods with obtaining of iron-containing product and slag for the production of building materials or metallurgical fluxes. These techniques make possible to utilize a large amount of red mud with exception of additional waste formation. This is the first part in a series of three related reviews examining the world experience of red mud recycling by various ways.

**Keywords:** red mud, bauxite residue, pyrometallurgy, metal recovery, recycling, pig iron, ferric oxide.

**DOI:** 10.17073/0368-0797-2018-11-843-858

### REFERENCES

- Zhang R., Zheng S., Ma S., Zhang Y. Recovery of alumina and alkali in Bayer red mud by the formation of andradite-grossular hydrogarnet in hydrothermal process. *Journal of Hazardous Materials*. 2011, vol. 189, pp. 827–835.
- Evan K. The history, challenges and new developments in the management and use of bauxite residue. *Journal of Sustainable Metallurgy*. 2016, vol. 2, pp. 316–331.
- Trushko V.L., Utkov V.A., Bazhin V.Yu. Relevance and possibilities of complete processing of red mud of alumina production. *Zapiski Gornogo instituta*. 2017, vol. 3, pp. 547–553. (In Russ.)
- Martynov N.N., Martynova N.A., Chernousov P.I., Pyrikov A.N. *Aktual'nye aspekty ekologicheskogo proizvodstva i retsiklinga*

- metallov* [Actual aspects of environmentally friendly production and recycling of metals]. Moscow: Roliks, 2014, 256 p. (In Russ.).
5. Zhaobo L., Hongxu L. Metallurgical process for valuable elements recovery from red mud – a review. *Hydrometallurgy*. 2015, vol. 155, pp. 29–43.
  6. Kaussen F., Friedrich B. Reductive smelting of red mud for iron recovery. *Chemie Ingenieur Technik*. 2015, vol. 87, no. 11, pp. 1535–1542.
  7. Anton A., Rekasi M., Uzinger N. etc. Modelling the Potential Effects of the Hungarian Red Mud Disaster on Soil Properties. *Water, Air, & Soil Pollution*. 2012, Vol. 223, no. 8, pp. 5175–5188.
  8. Boily R. Twenty cases of red hazard, an inventory of ecological problems caused by bauxite residue from alumina production. *Conference paper in Inforex on October 3, 2012, Larval, Quebec, Canada*. Available at URL: [www.orbitaluminae.com/media/upload/filings/Twenty\\_Cases\\_of\\_Red\\_Hazard\\_-\\_PublicVF.pdf](http://www.orbitaluminae.com/media/upload/filings/Twenty_Cases_of_Red_Hazard_-_PublicVF.pdf) (Accessed 15.06.2018)
  9. Mayes W.M., Jarvis A.P., Burke I.T. Dispersal and attenuation of trace contaminants downstream of the Ajka bauxite residue (red mud) depository failure, Hungary. *Environmental Science & Technology*. 2011, vol. 45, no. 12, pp. 5147–5155.
  10. Grenczy G., Wegmuller U. Persistent scatterer interferometry analysis of the embankment failure of a red mud reservoir using ENVISAT ASAR data. *Natural Hazards*. 2011, vol. 59, pp. 1047–1053.
  11. Tsakiridis P.E., Agatzini-Leonardou S., Oustadakis P. Red mud addition in the raw meal for the production of Portland cement clinker. *Journal of Hazardous Materials*. 2004, vol. 116, no. 1-2, pp. 103–110.
  12. Cakici A.I., Yanik J., Karayildirim S.U.T., Anil H. Utilization of red mud as catalyst in conversion of waste oil and waste plastics to fuel. *Journal of material cycles and waste management*. 2004. vol. 6, no. 1, pp. 20–26.
  13. Power G., Grafe M., Klauber C. Bauxite residue issues: I. Current management, disposal and storage practices. *Hydrometallurgy*. 2011, vol. 108, no. 1-2, pp. 33–45.
  14. Klauber C., Grafe M., Power G. Bauxite residue issues: II. Options for residue utilization. *Hydrometallurgy*. 2011, vol. 108, no. 1-2, pp. 11–32.
  15. Grafe M., Power G., Klauber C. Bauxite residue issues: III. Alkalinity and associated chemistry. *Hydrometallurgy*. 2011, vol. 108, no. 1-2, pp. 60–79.
  16. Grafe M., Klauber C. Bauxite residue issues: IV. Old obstacles and new pathways for in situ residue bioremediation. *Hydrometallurgy*. 2011, vol. 108, no. 1-2, pp. 46–59.
  17. Liu Y., Naidu R., Ming H. Red mud as an amendment for pollutants in solid and liquid phases. *Geoderma*. 2011, vol. 163, no. 1-2, pp. 1–12.
  18. Liu Y., Naidu R. Hidden values in bauxite residue (red mud): recovery of metals. *Waste Management*. 2014, vol. 34, no. 12, pp. 2662–2673.
  19. Leon'tev L.I., Vatolin I.A., Shavrin S.V., Shumakov I.S. *Piro metallurgicheskaya pererabotka kompleksnykh rud* [Pyrometallurgical processing of complex ores]. Moscow: Metallurgiya, 1997, 432 p. (In Russ.).
  20. Lima M.S.S. etc. Red mud application in construction industry: review of benefits and possibilities. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2017, vol. 251, pp. 1–10.
  21. Binnemans K., Jones P.T., Blanpain B., Gerven T.V., Pontikes Y. Towards zero-waste valorization of rare-earth-containing industrial process residues: A critical review. *Journal of Cleaner Production*. 2015, vol. 99, pp. 17–38.
  22. Bykhovskii L.Z., Arkhangel'skaya V.V., Tigonov L.P., Anufrieva S.I. *Skandii Rossii: perspektivy osvoeniya mineral'no-syr'evoi bazy i razvitiya proizvodstva* [Scandium in Russia: Prospects for Development of Mineral Resources and Development of Production]. Moscow: VIMS "Mineral'noe syr'e". Ser. geologo-ekonomicheskaya, no. 22, 2007, 45 p. (In Russ.).
  23. Li L.Y. Properties of red mud tailings produced under varying process conditions. *Journal of Environment Engineering*. 1998, vol. 124, no. 3, pp. 254–264.
  24. Li L.Y., Rutherford G.K. Effect of bauxite properties on the settling of red mud. *International Journal of Mineral Processing*. 1996, vol. 48, no. 3-4, pp. 169–182.
  25. Pradhan J., Das S.N., Das J., Rao S.B., Thakur R.S. Characterization of Indian red muds and recovery of their metal values. *Conference paper on: Annual meeting and exhibition of the Minerals, Metals and Materials Society 4-8 February, 1996, Anaheim, CA (United States)*, pp. 87–92.
  26. Roach G.I.D., Jamieson E., Pearson N., Yu A.B. Effect of particle characteristics on the solids density of Bayer mud slurries. Chapter in Book: *Light Metals*, TMS, 2001, New Orleans, pp. 51–58.
  27. Zhang P.X., Zhou X.L., Shangguan C.C. Recovering iron from red mud with high gradient magnetic separator. *Applied Mechanics and Materials*. 2014, vol. 644-650, pp. 5447–5450.
  28. Fofana M., Kmet S., Jakabsky S. Treatment of red mud from alumina production by high-intensity magnetic separation. *Magnetic and Electrical Separation*. 1995, vol. 6, pp. 243–251.
  29. Li Y., Chen H., Wang J. Research on red mud treatment by a circulating superconducting magnetic separator. *Environmental Technology*. 2014, vol. 35, no. 10, pp. 243–249.
  30. Podgorodetskii G.S., Gorbunov V.B., Korovushkin V.V. etc. Structure of the red mud from Ural Aluminum Plant after heat treatment in reducing gas. *Steel in Translation*. 2012, vol. 42, no. 5, pp. 379–386. (In Russ.).
  31. Chun T. J., Zhu D. Q., Pan J. etc. Preparation of metallic iron powder from red mud by sodium salt roasting and magnetic separation. *Canadian Metallurgical Quarterly*. 2014, vol. 53, no. 2, pp. 183–189.
  32. Zhu D.Q., Chun T.J., Pan J. etc. Recovery of iron from high-iron red mud by reduction roasting with adding sodium salt. *Journal of Iron and Steel Research International*. 2012, vol. 19, no. 8, pp. 1–5.
  33. Rao M.J., Zhuang J.Q., Li G.H. etc. Iron recovery from red mud by reduction roasting-magnetic separation. In: *Proceedings of the symposia TMS Light Metals on March 3-7, 2013, San Antonio, Texas, USA*. pp. 125–130.
  34. Li G.H., Liu M.X., Rao M.J. Stepwise extraction of valuable components from red mud based on reductive roasting with sodium salts. *Journal of Hazardous Materials*. 2014, vol. 280, pp. 774–780.
  35. Huang Z.C., Cai L.B., Zhang Y.B. etc. Reduction of iron oxides of red mud reinforced by Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and CaF<sub>2</sub>. *Journal of Central South University (science and technology)*. 2010, vol. 41, no. 3, pp. 838–844. (in Chinese).
  36. Liu W.C., Yang J.K., Xiao B. Application of Bayer red mud for iron recovery and building material production from aluminosilicate residues. *Journal of Hazardous Materials*. 2009, vol. 161, no. 1, pp. 474–478.
  37. Liu W.C., Yang J.K., Xiao B. Recovering iron and preparing building material with residues from Bayer red mud. *The Chinese journal of nonferrous metals*. 2008, vol. 18, no. 1, pp. 187–192. (in Chinese)
  38. Grudinskii P.I., Dyubanov V.G., Zinov'ev D.V., Zheleznyi M.V. Investigation of the processes of solid-phase recovery and iron grain growth in red mud in the presence of alkali metal salts. *Metally*. 2018, no. 6, pp. 1–8. (In Russ.).
  39. Liu Y., Zhao B., Yang T. Recycling of iron from red mud by magnetic separation after co-roasting with pyrite. *Thermochimica Acta*. 2014, vol. 588, pp. 11–15.
  40. Liu Y.J., Zuo K.S., Yang G. Recovery of ferric oxide from Bayer red mud by reduction roasting-magnetic separation process. *Journal of Wuhan University of Technology Material Science Edition*. 2016, vol. 31, no. 2, pp. 404–407.
  41. Xue Q.-H., Chen Y.-W. Experimental study of iron recovering from high iron contained red mud by Bayer process. *Kuangwu Yanshi journal of mineralogy and petrology*. 2011, vol. 31, no. 4, pp. 7–12. (in Chinese)
  42. Li X.B., Xiao W., Liu W. Recovery of alumina and ferric oxide from Bayer red mud rich in iron by reduction sintering. *Transactions of nonferrous metals society of China*. 2009, vol. 19, pp. 1342–1347.
  43. Liu W. Zhang L. etc. Experimental and simulative study on phase transformation in Bayer red mud soda-lime roasting system and

- recovery of Al, Na and Fe. *Minerals Engineering*. 2012, vol. 39, pp. 213–218.
44. Bhoi B., Rajput P., Mishra C.R. Production of green direct reduced iron (DRI) from red mud of Indian Origin: A Novel Concept. Conference paper on: *Proceedings of 35th International ICSOBA Conference, 2 – 5 October, 2017, Hamburg, Germany*.
  45. Cong Y.L., He Z.J., Zhang J.H., Pang Q.H. Experimental study on iron recovery by microwave carbon heat reduction-magnetic separation from red mud. *Metallurgiya*. 2018, vol. 57, no. 1-2, pp.75–78.
  46. Korneev V.I., Suss A.G., Tsekhovali A.I. *Krasnye shlamy. Svoystva, skladirovanie, primenenie* [Red muds. Properties, disposal, application]. Moscow: Metallurgiya, 1991, 144 p. (In Russ.).
  47. Utkov V.A., Nikolaev S.A., Sizyakov V.M., Kryukovskii V.A., Rebrik I.I., Smola V.I. Experience with mastering the preparation and use of bank sludge from alumina production. *Metallurgist*. 2008, vol. 52, no. 11-12, pp. 612–615.
  48. Panagiotis M. Angelopoulos, Balomenos E., Taxiarchou M. Thin-layer modeling and determination of effective moisture diffusivity and activation energy for drying of red mud from filter presses. *Journal of Sustainable Metallurgy*. 2016, vol. 2, no. 4, P. 344–352
  49. Lainer A.I., Kolenkova M.A. Some ways to rationalize the production of alumina. *Izv. vuz. Tsvetnaya metallurgiya*. 1958, no. 3. (In Russ.).
  50. Shmigidin Yu.I., Rytsk L.M. Investigation of physical and filtration properties of red mud from imported bauxites processing. In: *Issledovanie syr'ya, apparatury i tekhnologii glinozemnogo proizvodstva: sb. tr.* [Study of raw materials, equipment and technology of alumina production: Coll. of sci. papers]. St. Petersburg: Vsesoyuznyi alyuminievo-magnievyi institut, 1991, pp. 55–61. (In Russ.)
  51. Grigor'ev G.D. *Issledovanie tekhnologii kompleksnoi pererabotki vysokozhelezistogo alyuminievogo syr'ya: diss. ... kand. tekhn. nauk* [Investigation of the complex processing technology of high-iron aluminum raw materials: Cand. Tech. Sci. Diss.]. Leningrad: 1971, 23 p. (In Russ.).
  52. Arkhipov O.A., Volkova P.I., Pavlov F.N. Processing of red sludge for cast iron, self-depositing alumina slag and cement. *Tsvetnaya metallurgiya*. 1962, no. 20. (In Russ.).
  53. Eremin N.I., Grigor'eva G.D., Kozlov V.M. Development of complex technology bauxite treatment. *Izv. vuz. Tsvetnaya metallurgiya*. 1975, no. 6, pp. 166–168. (In Russ.).
  54. Miller V.Ya., Ivanov A.I., Utkov B.A. Behavior of sulfur and alkali during agglomeration of red mud. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 1965, no. 6, pp. 57–60. (In Russ.).
  55. Ivanov A.I. *Issledovanie povedeniya shchelochi pri kompleksnoi pererabotke krasnykh shlamov alyuminievykh zavodov: diss. ... kand. tekhn. nauk* [Investigation of alkali behavior in the complex processing of red mud from aluminum plants: Cand. Tech. Sci. Diss.]. Leningrad: 1971, 23 p. (In Russ.).
  56. Zelesskaya S.V. Desulfurization in the process of agglomeration and reduction melting of red mud agglomerates. In: *Trudy po khimii i khimicheskoi tekhnologii: sb. tr.* [Proceedings in Chemistry and Chemical Technology: Coll. of sci. papers]. Gorkii, 1969, Issue 2. (In Russ.).
  57. Gagarina I.M., Meshcheryakova N.I., Yakovlev L.S. Production of half iron-rich pellets from red mud. *Chernaya metallurgiya. Byul. in-ta "Chermetinformatsiya"*. 1972, no. 19. (In Russ.).
  58. Utkov V.A., Leont'ev L.I., Matyash V.G., Kiselev V.A., Nikolaev S.A., Petrov S. I. Investigation of the recovery of agglomerated red mud. In: *Issledovanie novykh protsessov i apparatov v proizvodstve glinozema i poputnykh produktov: sb. tr.* [Investigation of new processes and devices in the production of alumina and by-products]. Leningrad: Vsesoyuznyi alyuminievo-magnievyi institut, 1985. (In Russ.).
  59. Tanutrov I.N., Sviridova M.N., Savenya A.N. New technology for joint processing of technogenic waste. *Metallurgiya tsvetnykh metallov*. 2013, no. 1, pp. 21-26.
  60. Ban T.E., Goetzman H.E. *Gas-solid reaction*. Patent US no. 657170, 1967.
  61. Ning G., Zhang B., Liu C., Li S., Ye Y., Jiang M. Large-scale consumption and zero-waste recycling method of red mud in steel making process. *Minerals*. 2018, vol. 8, no. 102, pp. 1–16.
  62. Antsiferov E.A., Shchadov I.M., Elkin K.S. etc. *Sposob pererabotki shlamov glinozemnogo proizvodstva* [Method of processing of alumina sludge]. Patent RF no. 2441927. MPK C22B7/04. *Bulleten' izobretenii*. 2012, no. 14. (In Russ.).
  63. Golubev A.A., Gudim Yu.A. etc. *Sposob pererabotki shlamov glinozemnogo proizvodstva* [Method of pyrometallurgical processing of red mud]. Patent RF no. 2479648. MPK C22B7/00. 2013. (In Russ.).
  64. Korshunov E.A., Burkin S.P., Loginov Yu.N. etc. *Sposob pererabotki krasnogo shlama glinozemnogo proizvodstva* [Method of processing of red mud from alumina production]. Patent RF no. 2245371. C21B3/04. 2005. (In Russ.).
  65. Philippe K., Perry D. *Method and system for processing red mud*. Patent US no. 0113925 A1, 2011.
  66. Balommenos E., Kastritis D., Panias D., Paspaliaris I., Boufounos D. The Enxal bauxite residue treatment process: industrial scale pilot plant results. Chapter in Book: *Light Metals*. TMS, 2014, pp. 143–147.
  67. Zinov'ev D.V., Dyubanov V.G., Shutova A.V., Zinyaeva M.V. Recycling of red muds with the extraction of metals and special additions to cement. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2015, no. 1, pp. 19–21.
  68. Borra C.R., Blanpain B., Pontikes Y., Binnemans K., Gerven T.V. Smelting of bauxite residue (red mud) in view of iron and selective rare earths recovery. *Journal of Sustainable Metallurgy*. 2016, vol. 2, no. 1, pp. 28–37.
  69. J. Hu, Y. Li, K. Wu, F. Liu, Q. Zhu, Y. Li. The exploration on synthesis of calcium aluminate and Fe-Si alloys using red mud and aluminum dross. *Advanced Materials Research*. 2010, vol. 97-101, no. 1, pp. 1104–1108.
  70. Arkhipov O.A. Pilot plant tests of flow sheet of red mud complex treatment. In: *Kompleksnaya pererabotka polimetallicheskogo syr'ya: sb. tr.* [Complex processing of polymetallic raw materials]. Moskva: Metallurgiya, 1965. (In Russ.).
  71. Kudinov B.Z., Bychin A.I., Leont'ev L.I., Kiselev V. A., Fetisov V.B. Pilot plant tests of flow sheet of red mud metallurgical treatment in rotary kiln. *Tsvetnye metally*. 1967, no. 1, p. 46. (In Russ.).
  72. Bychin A.I., Kudinov B.Z. Prospects for integrated metallurgical processing of red mud. *Tsvetnye metally*. 1963, no. 2, pp. 49–52. (In Russ.).
  73. Eremin N.I. Methods of complex processing of red mud to produce metallic iron. In: *Kompleksnoe ispol'zovanie boksitov. Materialy soveshchaniya spetsialistov VAMI-FKI 25-27 sentyabrya 1970 g. Budapesht* [Complex use of bauxite. Materials of the meeting of VAMI-FKI specialists, September 25-27, 1970, Budapesht]. (In Russ.).
  74. Dobos R.G., Felfoldi Z. etc. *Method for treatment of red mud*. Patent US no. 557341, 1975.
  75. Pervushin N.G., Pervushina V.P. *Sposob polucheniya alyumokal'tsievykh shlakov* [Method for the production of alumina-calcium slags]. Patent RF no. 2356955. MPK C22B7/00. *Bulleten' izobretenii*. 2009, no. 15. (In Russ.).
  76. Kaussen F., Sofras I.A., Friedrich B. Carbothermic reduction of red mud in an EAF and subsequent recovery of aluminium from the slag by pressure leaching in caustic solution. *Conference paper in: Bauxite residue valorisation and best practices 5 – 7 October, 2015, Leven, Belgium*.
  77. 857Kaben F.M., Friedrich B. Phase characterization and thermochemical simulation of (landfilled) bauxite residue (“red mud”) in different alkaline processes optimized for aluminum recovery. *Hydrometallurgy*. 2018, vol. 176, pp. 49–61.
  78. Pervushin N.G., Pervushina V.P. *Sposob pererabotki krasnykh shlamov* [The method of red mud processing]. Patent RF no. 2428490. MPK C22B7/00. *Bulleten' izobretenii*. 2011, no. 25. (In Russ.).
  79. Kapolyi L., Lazar F., Galauner B. etc. *Method for processing of red mud*. Patent US no. 204216, 1971.

80. Ercag E., Apak R. Furnace smelting and extractive metallurgy of red mud: recovery of  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$  and pig iron. *Journal of chemical technology and biotechnology*. 1997, no. 70, pp. 241–246.
81. Alkan G., Xakalash B., Yagmurlu B., Kaussen F., Friedrich B. Conditioning of red mud for subsequent titanium and scandium recovery – a conceptual design study. *World of Metallurgy – ERZ-METALL*. 2017, vol. 70, no. 2, pp. 241–246.
82. Yagmurlu B., Alkan G., Xakalash B. etc. Combined SAF smelting and hydrometallurgical treatment of bauxite residue for enhanced valuable metal recovery. Travaux 46. *Proceedings of 35th International ICSOBA Conference 2 – 5 October. 2017, Hamburg, Germany*.
83. Burkin S.P., Loginov YU.N. etc. *Sposob pererabotki zhelezoglinozemistogo syr'ya* [The method of processing of iron-lean raw materials.]. Patent RF no. 2086659. MPK C21B11/00. *Bulleten' izobretenii*. 1977, no. 22. (In Russ.).
84. Kozhevnikov G.N., Vodop'yanov A.G., Pan'kov V.A., Kuz'min B.P. Joint processing of bauxite and red mud. *Tsvetnye metally*. 2013, no. 12, pp. 36–39. (In Russ.).
85. He A., Zeng J. Direct preparation of low Ni-Cr alloy cast iron from red mud and laterite nickel ore. *Materials and Design*. 2017, vol. 115, pp. 433–440.
86. Shchukin V.S. *Sposob utilizatsii krasnogo shlama-otkhoda glinozemnogo proizvodstva* [The method of recycling of red mud – waste of producing alumina]. Patent RF no. 2179590. MPK C22B7/04. *Bulleten' izobretenii*. 2002, no. 5. (In Russ.).
87. Romenets V.A., Valavin V. S., Usachev A.B. etc. *Protsess Romelt* [Romelt Process]. Moscow: MISiS, Ruda i Metally, 2005, 400 p. (In Russ.).
88. Gudim Yu.A., Golubev A.A. Effective ways to utilize Ural's metallurgical waste. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*. 2008, no. 12, pp. 4–8. (In Russ.).
89. Podgorodetskii G.S., Shiryaeva E.V., Gorbunov V.B., Kozlova O.N. Problems of effective processing of red mud. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*. 2015, vol. 19, no. 12, pp. 46–53. (In Russ.).
90. Mukherjee P. S., Bhoi B., Mishra C.R., Dash R.R., Satapathy B.K., Kalidas J. Production of pig iron from NALCO red mud by application of plasma smelting technology. Chapter in Book: *Light Metals*. TMS. 2012, pp. 99–103.
91. Bhoi B., Behera P. R., Mishra C. R. Production of green steel from red mud: a novel concept. Conference paper on: *6th Int. symposium on high-temperature metallurgical processing 15–19 March, 2015, Walt Disney World, Orlando, Florida, USA*.

**Acknowledgements.** The work was performed according to the program of the Presidium of the Russian Academy of Sciences No. 39 – No. AAAA-A18-118031490064-3.

**Information about the authors:**

**D.V. Zinoveev**, Junior Researcher of the Laboratory “Physicochemistry and technology of iron ore processing”  
(ZinoveevIMET@yandex.ru)

**P.I. Grudinskii**, Junior Researcher  
**V.G. Dyubanov**, Cand. Sci. (Eng.), Head of the Laboratory “Physicochemistry and technology of iron ore processing”  
(dyuba@ultra.imet.ac.ru)

**L.V. Kovalenko**, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Laboratory of New Metallurgical Processes

**L.I. Leont'ev**, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Academician, Adviser of the Russian Academy of Sciences, Chief Researcher

Received July 17, 2018