

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ К. И. САТПАЕВА

ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ И ОБОГАЩЕНИЯ

МАТЕРИАЛЫ

Международной научно-практической конференции
ЭФФЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ЦВЕТНЫХ,
РЕДКИХ И БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ



Алматы 2018 Almaty

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ К. И. САТПАЕВА
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ И ОБОГАЩЕНИЯ**

**Металлургия ғылымы мен өнеркәсібінің мәселелеріне және белгілі
ғалым металлург, ҚР ҰҒА корреспондент мүшесі,
Қазақстан Республикасы Мемлекеттік сыйлығының иегері
Болат Балтақайұлы Бейсембаевті еске алуға арналған
«Түсті, сирек және асыл металдарды өндірудің тиімді технологиялары»
атты Халықаралық ғылыми-практикалық конференцияның**

МАТЕРИАЛДАРЫ

МАТЕРИАЛЫ

**Международной научно-практической конференции
«Эффективные технологии производства цветных, редких и
благородных металлов», посвященной проблемам металлургической
науки и промышленности и памяти известного ученого-металлурга,
члена-корреспондента Академии наук РК,
лауреата Государственной премии Республики Казахстан
Булата Балтакаевича Бейсембаева**

PROCEEDINGS

**of International scientific and practical conference
“The Effective Technologies of Non-Ferrous,
Rare and Precious Metals Manufacturing” devoted to the metallurgy
science and industry concerns and in memory of well-known scientist
of metallurgy, Associate Member of the National Academy
of Sciences of Kazakhstan, the honoree of the State Prize of the
Republic of Kazakhstan Bulat Baltakayevich Beisembayev**

Алматы 2018

УДК 669
ББК 34.3
Э94

Ответственный редактор: д.т.н., проф. Кенжалиев Б.К.

Жауапты редактор: т.ғ.д., проф. Кенжалиев Б.К.

Редакционный совет: д.т.н., проф. Кенжалиев Б.К., д.т.н., проф. Загородняя А.Н., д.т.н. Квятковский С.А., к.т.н. Кульдеев Е.И., к.х.н. Темирова С.С., PhD Касымова Г.К.

Редакциялық алқа: т.ғ.д., проф. Кенжалиев Б.К., т.ғ.д., проф. Загородняя А.Н., т.ғ.д. Квятковский С.А., т.ғ.к. Көлдеев Е.И., х.ғ.к. Темирова С.С., PhD Касымова Г.К.

«Эффективные технологии производства цветных, редких и благородных металлов»: Материалы Межд. научно-практ. конф. / Сост.: к.х.н. Темирова С.С., к.т.н. Кульдеев Е.И., Садыкова Т.С. – Алматы, 2018. – 440 с.

«Түсті, сирек және асыл металдарды өндірудің тиімді технологиялары»: Халықар. ғыл. практ. конф. материалдары / Құраст.: х.ғ.к. Темирова С.С., т.ғ.к. Көлдеев Е.И., Садыкова Т.С. – Алматы, 2018. – 440 б.

ISBN 978-601-323-132-7

В Материалах конференции «Эффективные технологии производства цветных, редких и благородных металлов» представлены результаты фундаментальных и прикладных исследований в области металлургии цветных, редких и благородных металлов, обогащения минерального и техногенного сырья, получения высокочистых металлов и перспективных материалов, а также разработки новых и усовершенствования существующих технологических схем, процессов и аппаратов.

Материалы конференции предназначены для ученых и специалистов, работающих в области переработки минерального сырья и материаловедения.

«Түсті, сирек және асыл металдарды өндірудің тиімді технологиялары» атты конференцияның материалдарында түсті, сирек және асыл металдар металлургиясы, минералдық және техногенді шикізаттарды байыту, тазалығы жоғары металдар мен келешегі зор материалдарды алу, сонымен қатар жаңа технологиялық схемаларды, үрдістерді және аппараттарды жасап шығару және олардың бұрыннан келе жатқан түрлерін жетілдіру салаларындағы іргелі және қолданбалы зерттеулердің нәтижелері келтірілген.

Конференция материалдары материалтану және минералды шикізаттарды өңдеу саласында жұмыс жасайтын ғалымдар мен мамандарға арналған.

УДК 669
ББК 34.3

ISBN 978-601-323-132-7

© АО «ИМиО», 2018

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА МОДИФИЦИРОВАННОГО КРАСНОГО ШЛАМА

<https://doi.org/10.31643/2018-7.28>

Абдулвалиев Р.А.^{1,2}, Ахмадиева Н.К.^{1,2}, Гладышев С.В.¹,
ORCID: 0000-0001-6747-6984 0000-0001-5763-5734 0000-0002-4939-7323
*Имангалиева Л.М.¹, Манапова А.И.¹, Касымжанова А.К.¹
0000-0002-0159-9970 0000-0002-3258-7948 0000-0001-5427-6035

¹АО «Институт металлургии и обогащения», г. Алматы, Казахстан,
*leila.imangalieva@mail.ru;

²НАО «Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева», г. Алматы, Казахстан

Аннотация. Разработан способ переработки красного шлама методом восстановительной плавки с получением чугуна и шлака. Способ основан на предварительной обработке красного шлама в высокомодульном щелочном растворе при температуре 240-260 °С при введении в пульпу оксида кальция из расчета получения модифицированного красного шлама, основным соединением которого является железистый гидрогранат – $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$. Методом восстановительной плавки получен чугун и немагнитная фракция шлака. В результате гидрометаллургической переработки шлака получены концентрат РЗЭ, содержащий Σ окс.РЗЭ – 17,74 и концентрат диоксида титана, содержащий 59,82 % TiO_2 .

Красный шлак – техногенный остаток, получаемый на глиноземных заводах, работающих по способу Байера. Высокощелочной красный шлак представляет опасность для окружающей среды, даже при его утилизации. Постоянное накопление красного шлама в хранилищах несет экологическую угрозу для близлежащих населенных пунктов. На глиноземных заводах, использующих классическую технологию Байера, на 1 тонну получаемого глинозема получается около 1,25 тонны красного шлама. Практически на всех заводах красные шламы складываются на шламовых полях и их объемы увеличиваются примерно на 100 млн. тонн ежегодно. С красным шламом обычно теряется около 10 - 15 % глинозема, значительное количество щелочи, а также нерастворимые компоненты боксита, содержащие железо, редкие и редкоземельные элементы.

На Павлодарском алюминиевом заводе красный шлак байеровской ветви в целях повышения извлечения глинозема из бокситов и снижения потерь щелочи подвергают энергоемкому и неэкологичному процессу спекания. При этом количество получаемого токсичного отвального шлама (более 3 млн. тонн в год) значительно превышает количество красного шлама.

Рациональная утилизация техногенного красного шлама, загрязняющего окружающую среду, является актуальной мировой проблемой.

Известны исследования по переработке красного шлама ветви Байера методом восстановительной плавки для выделения железа в чугун, а оксида алюминия, натрия и титана в шлак.

Согласно способу переработки красного шлама [1] шлак выщелачивают слабо концентрированной азотной кислотой 0,6 М при комнатной температуре, в результате получена степень извлечения РЗЭ в раствор – 70 %, железа – 2 %. Такое количество железа является очень большим по сравнению с РЗЭ и влияет на качество концентрата при дальнейшем извлечении РЗЭ из раствора. Кроме того, при кислотной обработке красного шлама необратимо теряются щелочь и алюминий.

Способ переработки красного шлама [2] включает восстановительную плавку красного шлама на чугун и шлак. После магнитной сепарации из шлака содовыми растворами извлекают гидроксид алюминия. Остаток после содовой обработки шлака –

шлам - подвергают к серноокислотному выщелачиванию. В раствор переходят редкоземельные элементы, а в осадке остается кальций в виде гипса. Извлечение редкоземельных элементов в серноокислый раствор составляет 90,0 %. Недостатками способа являются потери щелочи, содержание красного шлама при восстановительной плавке и низкое качество концентрата РЗЭ, что связано с высоким содержанием железа. При плавке красного шлама зерна железа не располагаются на поверхности шлака, а вкрапливаются в него, в результате чего при магнитной сепарации в немагнитной фракции получено остаточное содержание железа – 8-10 %. Необходимое высокое содержание серной кислоты - 2,4 N в растворе выщелачивания для извлечения РЗЭ привело к высокому содержанию железа в растворе.

Предлагаемая новая технология базируется на фундаментальных исследованиях казахстанских ученых и предусматривает комплексную переработку красного шлама на глинозем, щелочь, чугун, железоокисные пигменты, концентраты редких и редкоземельных металлов [3 - 5]. Она основана на гидрогранатовом вскрытии красных шламов с возвратом щелочи и алюминия в процесс Байера, получении бесщелочного железо-кальциевого концентрата, пригодного для прямой эффективной переработки на чугун высокого качества и шлак, в котором концентрируются соединения титана и РЗЭ и алюмокарбонатного осадка (АКО), пригодного для извлечения редких металлов – галлия и ванадия (рисунок 1).

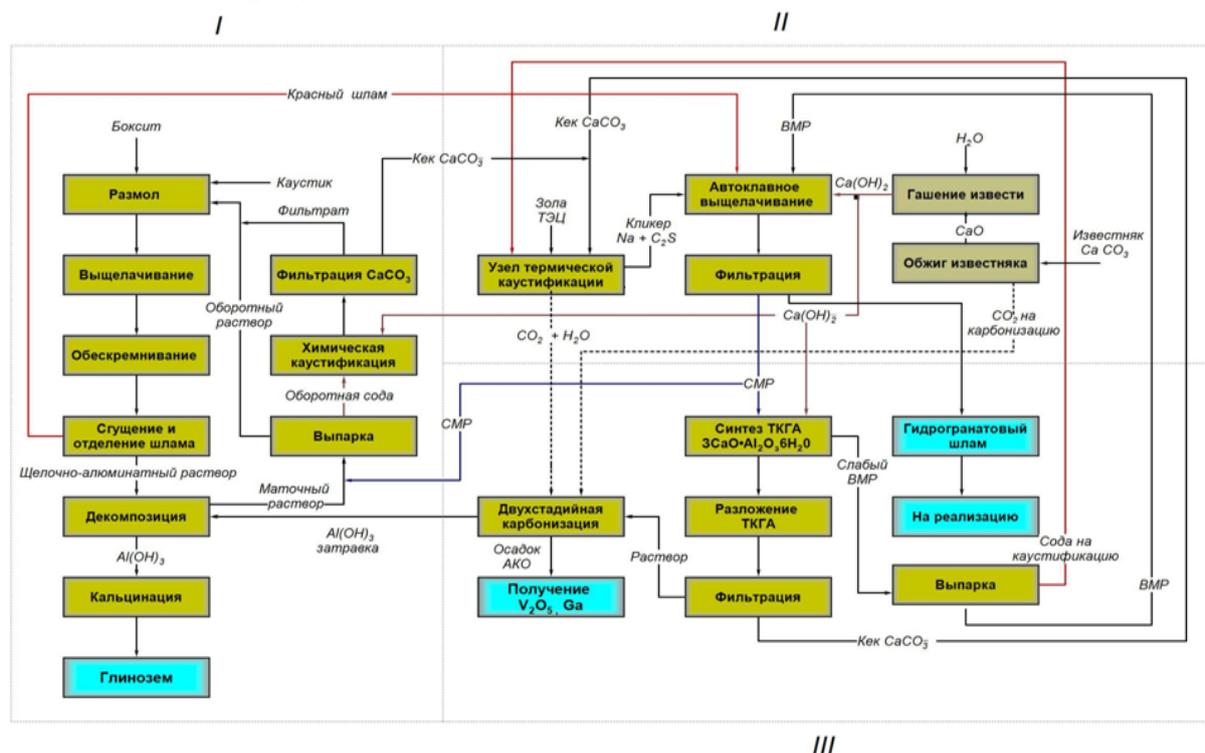


Рисунок 1 – Технологическая схема гидрогранатовой технологии переработки высокожелезистых бокситов

Технология включает переработку красного шлама в высокомолекулярном щелочном растворе при температуре 240 - 260 °С с добавлением в пульпу оксида кальция из расчета получения модифицированного красного шлама, основным соединением которого является железистый гидрогранат - $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, не содержащий в своем составе алюминий и щелочь. Модифицированный красный шлам - гидрогранатовый шлам - является по существу железокальциевым концентратом с высоким содержанием оксида железа и минимальным содержанием натриевой щелочи, что придает новому

твердому продукту переработки высокожелезистых бокситов широкие потребительские свойства.

Для исследований использован красный шлак, полученный после переработки кокталеских бокситов.

Химический состав красного шлама, масс. %: Na_2O – 7,33; Al_2O_3 – 10,47; SiO_2 – 11,19; Fe_2O_3 – 46,95; TiO_2 – 7,9; CaO – 6,33; CO_2 – 0,03; V_2O_5 – 0,026; Ga_2O_3 – 0,0055 $\Sigma\text{PЗЭ}$ – 0,053; прочие – 9,71; плотность – 3500 кг/м³.

Таблица 1 – Фазовый состав красного шлама.

Наименование	Формула
Гематит	Fe_2O_3
Содалит	$\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{CO}_3)_{1.09}$
Кварц	SiO_2
Анагаз	TiO_2

Гидрогранатовое вскрытие красного шлама проводили алюминатным раствором $\alpha_k=30$ с содержанием Na_2O 250 г/дм³ при температуре 250 °С и Ж:Т=4. Продолжительность выщелачивания 90 мин. В результате щелочной обработки красного шлама получили модифицированный красный шлак, который переработали методом восстановительной плавки.

Химический и рентгенофазовый состав гидрогранатового шлама, состава, масс. %: Na_2O – 0,32; Al_2O_3 – 3,8; SiO_2 – 9,2; Fe_2O_3 – 41,95; TiO_2 – 6,7; CaO – 23,3; CO_2 – 0,03; $\Sigma\text{PЗЭ}$ – 0,053; $\text{H}_2\text{O}_{\text{кр}}$ – 7,04; прочие – 7,607; плотность – 3168,13 кг/м³.

Таблица 2 – Фазовый состав гидрогранатового шлама

Наименование	Формула	%
Гематит	Fe_2O_3	27,4
Андрадит	$\text{Ca}_3(\text{Fe}_{0.87}\text{Al}_{0.13})_2(\text{SiO}_4)_{1.65}(\text{OH})_{5.4}$	46,3
Катоит	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{O}_4\text{H}_4)_3$	9,7
Магнетит	Fe_3O_4	6,0

В результате восстановительной плавки получили чугун и саморассыпающийся шлак. Выход чугуна составил 35,0 %, шлака 37,5 %.

Химический состав чугуна, масс %: 95,3 Fe; 1,3 Si; 0,8 Ti; 0,52 Al; 0,001 P; 2,2 C; 0,2 Cr; 0,101 Mn; 0,043 Ni; 0,052 Cu.

Кристаллооптический анализ показал, что чугун в отраженном свете в полированном шлифе белого цвета. Микротрещины в чугуне имеют толщину от 0,001 до 0,02 мм, заполнены углеродистым веществом темно-серого цвета рисунок 2.

Таблица 2 - Рентгенофазовый состав чугуна

Наименование	Формула	%
Железо	Fe	95,3
Графит	C	3,1



Рисунок 2 – Чугун с включениями и микротрещинами

Химический состав шлака плавки чугуна, масс %: 7,6 Al₂O₃; 23,0 SiO₂; 20,9 CaO; 5,3 Fe; 10,0 TiO₂; 0,32 Na₂O; 0,061 ΣPЗЭ. Извлечение PЗЭ в шлак составило 43,4%.

В результате магнитной сепарации шлак разделили на магнитную и немагнитную фракцию. Выход магнитной фракции составил 34,0 %, немагнитной – 66,0 %.

Химический состав магнитной фракции, масс %: 6,6 Al₂O₃; 14,57 SiO₂; 16,13 CaO; 37,56 Fe; 10,1 TiO₂; 0,32 Na₂O; 0,01 ΣPЗЭ; 14,71 п.п.п.

Химический состав немагнитной фракции, масс %: 21,1 Al₂O₃; 20,3 SiO₂; 45,8 CaO; 0,22 Fe; 9,8 TiO₂; 0,3 Na₂O; 0,055 ΣPЗЭ; 2,425 п.п.п.

Таблица 3 – Фазовый состав немагнитной фракции шлака

Наименование	Формула	%
Трехкальциевый алюмосиликат	3CaO·Al ₂ O ₃	35,9
Ларнит	Ca ₂ SiO ₄	26,1
Алюминат кальция	Ca ₃ Al ₂ O ₆	17,5
Шарыгинит	Ca ₃ TiFe ₂ O ₈	7,4
Перовскит	CaTiO ₃	6,8
Силикат кальция	Ca ₃ SiO ₅	3,5
Акерманит	Ca ₂ Mg(Si ₂ O ₇)	2,8

Получение низкого содержания железа в немагнитной фракции шлака при магнитной сепарации по сравнению с результатами, полученными в [2] связано с тем, что в результате щелочной обработки красного шлама в присутствии CaO кремнезем связывается в железистый гидрогранат, из которого железо при плавке переходит в чугун, а кремнезем в виде двухкальцевого силиката – в шлак. Вкрапленное в двухкальцевый силикат железо находится на поверхности и легко отделяется магнитной сепарацией. При восстановительной плавке красного шлама [2] корольки железа входят в силикатную структуру шлака и располагаются внутри, в результате немагнитная фракция такого шлака содержит 8-10 % Fe. При восстановительной плавке модифицированного красного шлама содержание железа в немагнитной фракции шлака в 50 раз меньше.

Магнитную фракцию шлака направили на плавку следующей партии чугуна, после которой титан и PЗЭ из нее возвращали в шлак.

Из немагнитной фракции шлака при гидрометаллургической переработке получены концентраты PЗЭ и диоксид титана (рисунок 3) [4].

Технологическая схема гидрометаллургической переработки немагнитной фракции шлака включает проведение операции предварительной активации в растворе, содержащем 120 г/дм³ NaHCO₃, при температуре 150 оС. В результате активации в шлаке уменьшается содержание фазы двухкальцевого силиката – ларнита, в то же время пропорционально увеличивается количество других фаз. Рентгенофазовый анализ показал переход оксида кальция от разложения двухкальцевого силиката в другие

кальцийсодержащие фазы. Освободившийся из двухкальциевого силиката кремнезем образовал аморфную составляющую шлака.

После активации шлак выщелачивали в растворе азотной кислоты, содержащем 7,5 моль/дм³ при температуре 60 °С, отношении Т:Ж= 1:3 и продолжительности 1 час. В результате выщелачивания в раствор перешло ~ 96 % РЗЭ, ~ 98 % кальция и алюминия и 50 % железа.

Химический состав азотнокислого раствора выщелачивания, г/дм³: 68,9 Al₂O₃; 149,6 CaO; 0,37 Fe; 0,176 ΣРЗЭ.

Из азотнокислого раствора РЗЭ в концентрат выделили методом экстракции трибутилфосфатом концентрацией 1 моль/дм³ при отношении О:В=1:4. В этих условиях извлечение РЗЭ в экстрагент составило 95,1 %. Реэкстракцию РЗЭ проводили водой.

Из реэкстракта осаждали осадок РЗЭ с применением раствора щавелевой кислоты с концентрацией 2 моль/дм³. Осадки оксалатов после промывки и сушки при 105 °С прокаливали в муфельной печи при 900 °С в течение 2-х часов.

Состав концентрата РЗЭ, масс. %: CaO 23,2; Fe₂O₃ 19,44; Σокс.РЗЭ – 17,74.

Химический состав РЗЭ в концентрате, масс. %: 2,85 Sc; 1,19 La; 0,71 Gd; 0,22 Y; 0,014 Yb; 0,037 Pr; 0,39 Sm; 9,51 Ce; 0,15 Dy; 0,52 Er; 0,042 Eu; 0,99 Hf, 17,74 Σокс.РЗЭ.

Для получения концентрата диоксида титана использован кека азотнокислого выщелачивания немагнитной фракции шлака. Химический состав кека выщелачивания, масс. %: 1,23 Al₂O₃; 59,4 SiO₂; 2,7 CaO; 0,32 Fe; 28,6 TiO₂; 0,006 ΣРЗЭ; 7,744 п.п.п. Кека обработали щелочным раствором, содержащим 240 г/дм³ Na₂O, при температуре 200 °С, соотношении Ж:Т =5:1 и продолжительности 2 часа. В результате обработки получили силикатный раствор и титансодержащий продукт – концентрат диоксида титана состава, масс. %: 59,8 TiO₂; 33,3 CaO; 2,15 SiO₂; 0,89 Al₂O₃; 0,44 Fe; 3,42 п.п.п.

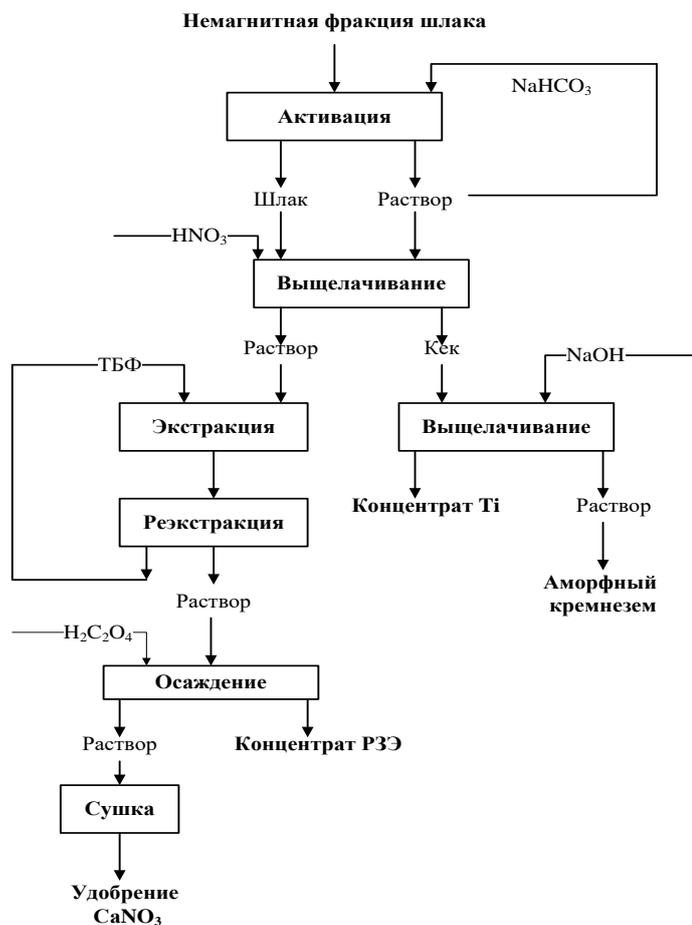


Рисунок 3 - Технологическая схема переработки немагнитной фракции шлака

Выводы. Разработан способ переработки красного шлама методом восстановительной плавки с получением чугуна и шлака, содержащего редкоземельные элементы и диоксид титана. Способ основан на предварительной обработке красного шлама в высокомолекулярном щелочном растворе при температуре 240-260 °С при добавлении в пульпу оксида кальция из расчета получения модифицированного красного шлама – гидрогранатового шлама, основным соединением которого является железистый гидрогранат - $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

В результате гидрометаллургической переработки немагнитной фракции шлака чугуна получен концентрат РЗЭ содержащий 17,74 % окс.РЗЭ и концентрат диоксида титана, содержащий 59,82 % TiO_2 .

ЛИТЕРАТУРА

1 Добош Д., Замбо Я, Вишньовский Л. Исследования по использованию красного шлама байеровского процесса для получения железа и алюминия // Цветные металлы. – 1964. - №2. - С. 36-40.

2 Патент 30113 РК. Способ переработки низкокачественных железистых бокситов по Байер-гидрогранатовой технологии /Бектурганов Н.С., Мылтыкбаева Л.А., Абишева З.С., Абдулвалиев Р.А., Тастанов Е.А., Гладышев С.В.; опубл. 15.08.2016. Бюл. № 9.

3 Абдулвалиев Р.А., Гладышев С.В., Позмогов В.А., Ахмадиева Н.К., Бейсембекова К.О. Пилотная установка для испытаний Байер-гидрогранатовой технологии переработки железистых бокситов // Комплексное использование минерального сырья. - 2016. – №3. – С. 8-14.

4 Ахмадиева Н.К. Получение редких металлов и РЗЭ из промпродуктов глиноземного производства: диссертация PhD. Алматы. 2018. - 138 с.

5 A. Akcil, N.K. Akhmediyeva, R.A. Abdulvaliyev, Abhilash & Pratima Meshram. Overview On Extraction and Separation of Rare Earth Elements from Red Mud: Focus on Scandium // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. - 2018. - Vol. 39. - No.3, - P. 145-151.

INTEGRATED PROCESSING OF MODIFIED RED MUD

Abdulvaliyev R.A.², Ahmadiyeva N.K.², Gladyshev S.V.²,

ORCID: 0000-0001-6747-6984 0000-0001-5763-5734 0000-0002-4939-7323

***Imangalieva L.M.², Manapova A.I.², Kasymzhanova A.K.²,**

0000-0002-0159-9970 0000-0002-3258-7948 0000-0001-5427-6035

¹“Institute of Metallurgy and Beneficiation” JSC, Almaty, Kazakhstan,

*leila.imangalieva@mail.ru;

²“Kazakh National Research Technical University named after K.I. Satpayev” NJSC, Almaty, Kazakhstan

Abstract. *A method has been developed for processing red mud using the smelting reduction method to produce cast iron and slag. The method is based on the preliminary treatment of red mud in a high modulus alkaline solution at a temperature of 240 - 260 °C and the addition of calcium oxide to the pulp from the calculation of a modified red mud, the main compound of which is the ferrous garnet - $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. The cast iron and non-magnetic slag fraction were obtained by the smelting reduction method. As a result of hydrometallurgical slag processing, a REE concentrate containing $\Sigma.x$. RZE - 17.74 and a titanium dioxide concentrate containing 59.82 % TiO_2 was obtained.*