

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

БЕЗОТХОДНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ЖЕЛЕЗИСТЫХ ПЕСКОВ ПАВЛОДАРСКОГО АЛЮМИНИЕВОГО ЗАВОДА

<https://doi.org/10.31643/2018-7.27>

*Позмогов В.А.¹, Абдулвалиев Р.А.^{1,2}, Гладышев С.В.¹
ORCID: 0000-0003-2088-837X 0000-0001-6747-6984 0000-0002-4939-7323

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

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

Аннотация. Проведен физико-химический анализ состава железистого песка – техногенного отхода глиноземного производства Павлодарского алюминиевого завода, который постоянно накапливается, составляя значительное количество и загрязняя окружающую среду. На основе изученного состава железистого песка разработаны технологии получения из него востребованных продуктов - железооксидных пигментов и чугуна. Определены оптимальные условия термической обработки и выщелачивания железистого песка для получения мелкодисперсных пигментов черного и красно-коричневого цвета. Извлечение глинозема из железистого песка составило 58%. Из железооксидного гидрогранатового шлама, полученного в результате гидрохимической и термической обработок, выплавлен чугун, пригодный для литья. Результаты проведенной работы могут быть использованы на Павлодарском алюминиевом заводе при создании производства по переработке железистых песков для получения чугуна и железооксидных пигментов.

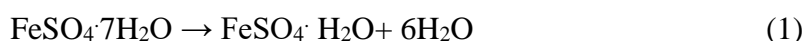
Качество боксита, используемого для получения глинозема, постоянно ухудшается [1-7]. Некондиционное глиноземсодержащее сырье содержит повышенное количество вредных примесей, и, особенно, железосодержащих минералов. Железистые соединения представляют собой балласт, который отрицательно влияет на технологический цикл получения глинозема в целом и увеличивают износ и нагрузку на используемые аппараты, а также приводят к резкому повышению плавкости спека и серьезным нарушениям при спекании. Из поступающего бокситового потока на гидроциклонных аппаратах железистые пески отделяются от основной массы боксита и направляются в отходы. На Павлодарском алюминиевом заводе поток железистых песков, направляемых в отвал составляет около 50 тонн в час. Содержание оксида железа в железистых песках до 60%. Вместе с железистыми песками в отвал попадает и оксид алюминия (до 17%), который безвозвратно теряется, снижая общее извлечение глинозема из боксита.

Поэтому создание технологии комплексной переработки железистых песков с получением из них востребованных продуктов является актуальной задачей. Продуктами комплексной переработки железосодержащих техногенных отходов глиноземного производства - железистых песков - могут быть железооксидные пигменты и чугун.

Мировой рынок потребления железооксидных пигментов составляет около 1,5 млн. тонн в год. По прогнозам мировой рынок производства железооксидных пигментов к 2021 году в стоимостном выражении может быть оценен в 2 млрд. долларов США.

Железооксидные пигменты широко используются в лакокрасочных, строительных материалах, в производстве пластмассы, бумаги, стекла, керамики, кормов, удобрений, косметики, реактивов и т.д.

Существующие технологии производства [8-12] синтетических железооксидных пигментов (красных и красно-коричневых) основаны на прокаливании железного купороса и осаждении оксида железа из растворов солей железа:



Основным недостатком способа является значительное количество выбросов в виде сернистых газов и не утилизируемых попутных растворов, требующих последующей очистки. В процессе производства происходит спекание частиц Fe_2O_3 , что требует отдельных затрат для диспергирования полученного агломерата.

Один из мировых лидеров по производству пигментов - фирма LANXESS - использует для производства железоксидных пигментов процесс Лаукса. Процесс заключается в окислении металлического железа нитробензолом с получением желтого (FeOOH) и черного (Fe_2O_3) пигментов. Красный пигмент Fe_2O_3 получают прокалкой черного пигмента, коричневый пигмент получают смешением желтого, черного и красного пигментов в необходимых пропорциях [12]. Существенным недостатком способа является дороговизна химических реактивов и токсичность применяемого нитробензола.

В данной работе для получения железоксидных пигментов разработан способ производства железоксидных пигментов, основой которого являются железистые гидрогранаты, в качестве сырья использован железистый песок Павлодарского алюминиевого завода (ПАЗ).

Методами химического, рентгеновского и термического анализов был исследован физико-химический состав железистого песка. Химический анализ усредненной пробы железистого песка приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав усредненной пробы железистого песка, %

| Усредненная проба | Na_2O | Al_2O_3 | SiO_2 | Fe_2O_3 | CaO | CO_2 | SO_3 | P_2O_5 |
|-------------------|-----------------------|-------------------------|----------------|-------------------------|--------------|---------------|---------------|------------------------|
| | 0,4 | 13,4 | 4,1 | 56,3 | 4,6 | 10,3 | 4,2 | 0,1 |

Рентгенофазовый анализ состава усреднённой пробы железистого песка ПАЗа показал, что основными железосодержащими компонентами (%) являются: гематит (29,1), гетит (8,6), магнетит (6,2), сидерит (8,1), пирит и андрадит (по 2,6). Таким образом, 57% фазового состава железистого песка представлены железосодержащими компонентами, остальное – гипс, кварц, кальцит и каолинит. Пробу железистого песка (-0,1 мм) обрабатывали гидрохимическим способом в автоклаве. Целью автоклавного выщелачивания являлось максимальное извлечение Al_2O_3 в раствор и получение в осадке железистого гидрограната.

Гидрохимическую обработку проводили в автоклаве при температуре 240°C в высокомолярном растворе $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кв}}$ - 240 г/дм^3 ($\alpha_{\text{к}} 30$); с добавлением CaO при молярных отношениях $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ от 0,5 до 3,0. Продолжительность 90 мин. Результаты опытов приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Состав автоклавного осадка после гидрохимической обработки

| № | Условия выщелачивания | Состав | | | | | | | |
|---|---------------------------------|-------------------------|----------------|-----------------------|--------------|----------------|-------------------------|------------------------|----------------|
| | | Al_2O_3 | | Na_2O | CaO | SiO_2 | Fe_2O_3 | V_2O_5 | |
| | | % | ϵ , % | % | % | % | % | % | ϵ , % |
| 1 | $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 0,5$ | 10,4 | 48,0 | 6,1 | 9,2 | 13,2 | 48,5 | 0,071 | 41,5 |
| 2 | $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 1$ | 9,2 | 50,2 | 3,9 | 13,1 | 11,9 | 44,6 | 0,07 | 37,4 |
| 3 | $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 2$ | 9,1 | 42,8 | 2,5 | 20,6 | 10,3 | 36,6 | 0,072 | 25,2 |
| 4 | $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 3$ | 10,2 | 25,0 | 1,19 | 25,1 | 9,2 | 34,8 | 0,081 | 1,65 |

Максимальное извлечение Al_2O_3 в раствор достигалось при выщелачивании железистых песков при молярном отношении $CaO:SiO_2 = 1$. Извлечение ε составило 50,2 %.

После репульпации и сушки получен осадок черного цвета (рисунок 1) выход которого составил 40 %.



Рисунок 1 – Осадок после автоклавного выщелачивания железистого песка

Рентгенофазовый анализ полученной фракции определил присутствие соединений двухвалентного железа – магнетита (18%) и гидроксида (II) железа (13%) и не выявил наличие гематита.

Осадок был дополнительно проанализирован методом Мёссбауэровской спектроскопии на спектрометре МС-1104Ем. Метод эффективен при идентификации железистых соединений как в индивидуальном виде, так и находящихся в виде смесей для установления валентности (степени окисления) элемента в исследуемом соединении. В результате получен следующий фазовый состав соединений железа: α - Fe_2O_3 , (20%), магнетит (тетраэдрическая подрешетка 23%) и 30% октаэдрическая подрешетка; парамагнитные фазы Fe^{3+} смесь гидроксидов β - $FeOOH$ (акаганеит 20%) и γ - $FeOOH$ (лепидокрокит 7%). Был проведен БЭТ-анализ, который показал, что полученный осадок имеет развитую удельную поверхность 10,34 m^2/g . Таким образом, черный цвет полученной мелкодисперсной фракции определяют соединения железа (Fe^{2+}), преобладающие в смеси и имеющие высокие красящие свойства, что позволяет использовать ее в качестве железоксидного пигмента.

Для получения пигмента красно-коричневого цвета пробу железистого песка перед автоклавной обработкой подвергали обжигу. Термический анализ показал, что при нагревании происходят фазовые превращения, которые ведут к дегидратации и распаду лепидокрокита с образованием γ - Fe_2O_3 , и далее переходу его в тригональную α - Fe_2O_3 (гематит). Также проходят процессы диссоциации пирита и сидерита с удалением SO_2 и CO_2 . Рентгенофазовым анализом пробы железистого песка после обжига установлено, что основными компонентами являются гематит 48,6%, кварц (27,1%) и кальцит (24,3%).

Для изменения фазового состава железистых песков с переходом двухвалентного железа в трехвалентное обжиг песков проводили при температуре 600 °С в течение 1 часа.

В результате обжига увеличилось содержание трехвалентного железа (гематит) за счет окисления двухвалентного железа (гетит, магнетит, сидерит, пирит и андрадит), а также разложения пирита и сидерита с удалением SO_2 и CO_2 .

Гидрохимическую переработку железистых песков после обжига проводили в условиях, аналогичных ранее проведенным.

Результаты химического анализа продуктов полученных после гидрохимической переработки обожженного железистого песка приведены в таблице 3.

Как следует из таблицы, после гидрохимической переработки обожженного железистого песка в высокомолекулярном растворе оптимальным является введение CaO из расчета получения в пульпе соотношения $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 2$, при котором извлечение Al_2O_3 в раствор составило 58,2 %, а содержание Na_2O в осадке – 0,74 %.

Таблица 3 – Химический состав осадка после гидрохимической переработки обожженного железистого песка

| № | Условия выщелачивания | Состав железосодержащего кека | | | | | | | |
|---|---------------------------------|-------------------------------|------|-----------------------|--------------|----------------|-------------------------|------------------------|------|
| | | Al_2O_3 | | Na_2O | CaO | SiO_2 | Fe_2O_3 | V_2O_5 | |
| | | % | ε, % | % | % | % | % | % | ε, % |
| 1 | $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,5$ | 7,33 | 65,0 | 1,12 | 8,4 | 12,1 | 56,4 | 0,06 | 50,0 |
| 2 | $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1$ | 8,0 | 60,5 | 1,3 | 12,0 | 11,5 | 54,8 | 0,06 | 50,0 |
| 3 | $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2$ | 7,44 | 58,2 | 0,74 | 17,6 | 10,1 | 48,3 | 0,06 | 43,8 |
| 4 | $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 3$ | 9,9 | 28,5 | 0,52 | 26,3 | 8,2 | 37,3 | 0,07 | 18,8 |

Увеличение в пульпе соотношения $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ до 3 приводит к резкому снижению извлечения Al_2O_3 (в 2 раза) и содержания железа в осадке.

По сравнению с результатами выщелачивания необожженных железистых песков извлечение в раствор Al_2O_3 после обжига увеличилось на 10 %, а содержание Na_2O в осадке уменьшилось более чем в три раза.

После репульпации и сушки осадка, полученного после выщелачивания обожженного железистого песка, была выделена фракция красно-коричневого цвета (рисунок 2), количество которой составило 54 % от массы кека.



Рисунок 2 – Мелкодисперсная фракция осадка после выщелачивания обожженного железистого песка

Таблица 4 – Фазовый состав мелкодисперсной фракции железосодержащего осадка после выщелачивания обожженного железистого песка

| Наименование | Формула | % |
|-----------------------------|---|------|
| Гематит | Fe_2O_3 | 37,9 |
| Кальцит | $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ | 14,8 |
| Алюмокальциевый гидрогранат | $(\text{CaO})_3(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1.75}(\text{H}_2\text{O})_{3.75}$ | 10,0 |
| Андрадит | $\text{Ca}_3(\text{Fe}_{0.87}\text{Al}_{0.13})_2(\text{SiO}_4)_{1.65}(\text{OH})_{5.4}$ | 25,9 |
| Портландит | $\text{Ca}(\text{OH})_2$ | 11,4 |

Полученная фракция для более точного определения железистых соединений была проанализирована Мёссбауэровской спектроскопией. В результате анализа установлен следующий фазовый состав соединений железа в мелкодисперсной фракции: оксид α - Fe_2O_3 , (45%), оксид железа - замещённый $\text{Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_3$, (23%), парамагнитные фазы Fe^{3+} - смесь гидроксидов FeOOH : β - FeOOH (акаганеит) (17%) и γ - FeOOH (лепидокрокит) (15%). БЭТ-анализ показал, что полученная фракция имеет высокую разветвленную удельную поверхность – 13,0359 м²/г. Оптическим методом установлено, что размер частиц представлены конгломератом от 0,28 до 11,45 микрон. Полидисперсность пигмента способствует более плотной упаковке его частиц, улучшая его укрывистость и защитные свойства, поэтому не является недостатком.

Красно-коричневый цвет полученной мелкодисперсной фракции определяют соединения трехвалентного железа, имеющие высокие красящие свойства и преобладающие в пигменте.

Опыты с железистым песком были направлены на получение чугуна из железистого гидрограната, являющегося продуктом автоклавной гидрохимической обработки железистого песка с добавлением CaO , условия которой приведены ранее. Железистый гидрогранатовый шлам после просушки нагревали в печи с керамическими нагревателями до 1600°C в восстановительной атмосфере углерода (в графитовых тиглях с добавлением древесного угля) при продолжительности 60 мин. В результате на дне тигля образовался чугунный слиток, представленный на рисунке 3



Рисунок 3 - Слиток чугуна полученный из железистого гидрогранатового шлама

Химический анализ полученного чугуна показал, что по содержанию ограничительных компонентов ($P < 0,01$, $S < 0,002$, $Si - 2,3$) состав чугуна соответствует марке Л4 (ГОСТ 4832 – 95).

На основе изученного состава железистого песка разработаны технологии получения из него востребованных продуктов – железооксидных пигментов и чугуна [13], не требующие дополнительных переделов в операциях по получению пигментов.

Результаты проведенной работы могут быть использованы на Павлодарском алюминиевом заводе при создании производства по переработке железистых песков с получением чугуна и железооксидных пигментов.

ЛИТЕРАТУРА

1 Ибрагимов А.Т., Будон С.В. Развитие технологии производства глинозема из бокситов Казахстана. – Павлодар, 2010. - С. 304.

2 А. И. Иванов, Г.Н. Кожевников, Ф.Г. Ситдииков, Л.П. Иванова. Комплексная переработка бокситов. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2003. - 180 с.

3 Шморгуниченко Н.С., Корнев В.И. Комплексная переработка и использование отвалных шламов глиноземного производства. - М.: Металлургия, 1982. - 128 с.

4 Borra C.R., Pontikes Y., Binnemans K., Gerven T.V. Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud) // Minerals Engineering. - 2015. -№76. - Pp. 20-27. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.01.005>.

5 B. Mishra, A. Staley, D. Kirkpatrick. Recovery and utilization of iron from red mud // Light Metals. -2001. - Pp.149-156.

6 Mingjun Rao, Jinqiang Zhuang, Guanghui Li, Jinghua Zeng, Tao Jiang. Iron Recovery from Red Mud by Reduction Roasting-Magnetic Separation //Light Metals. - 2013. - Pp.125-130.

7 Hanne Sellaeg, Leiv Kolbeinsen, and Jafar Safarian. Iron Separation from Bauxite Through Smelting-Reduction Process // Light Metals. - 2017. -Pp.127-135.

8 Патент РФ № 2047631. Способ получения железистоокисных пигментов / Калиниченко И.И., Соколов В.И., Никоненко Е.А., Колесникова М.П., Пуртов А.И.; опубл. 10.11.1995 г.

9 Патент РФ № 2346018. Способ получения черного железистоокисного пигмента / Исмагилова Г.В., Колесникова М.П., Кузнецов А.И., Купцов С.Г., Никоненко Е.А., Рухлядева М.С., Соколов В.И.; опубл. 10.02.2009 г.

10 Патент РФ №2131444. Способ производства железистоокисных пигментов / Савченко А.И., Чернобук Ю.Н., Завьялова Г.Г., Туркин Ю.И., Свинин П.А., Николаева Е.А.; опубл. 10.06.1999 г.

11 Самченко С.В., Земскова О.В., Козлова И.В. Технология пигментов и красителей. Учебное пособие для ВУЗов. Москва: НИУ МГСУ, 2015. -С 151.

12 Шпигельхауер Ш. Неорганические железистоокисные пигменты и их применение в лакокрасочных материалах // Сборник докладов I Межд. конф. «RuColor», г. Геленджик, 10-12 сентября 2014 г.

13 Вегман Е.Ф., Жеребин Б. Н., Похвиснев А. Н. Металлургия чугуна. Москва: Академкнига, 2004. - 774 с.

PAVLODAR ALUMINUM PLANT'S FERROUS SAND'S WASTE LESS PROCESSING

*Pozmogov V.A.¹, Abdulvaliyev R.A.^{1,2}, Gladyshev S.V.¹

ORCID: 0000-0003-2088-837X 0000-0001-6747-6984 0000-0002-4939-7323

¹“Institute of Metallurgy and Beneficiation” JSC, Almaty, Kazakhstan,* vpozmogov@mail.ru

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

Abstract. *Physicochemical analysis of ferruginous sand's composition has been carried out. The mentioned sands, which are technogenic wastes of Pavlodar Aluminum Plant, are constantly being accumulated there to considerable amount and pollute the environment. Acquired information allowed to develop technologies for obtaining the following demanded products: iron oxide pigments and cast iron. Optimal conditions for heat treatment and leaching of ferruginous sands were determined to produce finely dispersed black and red-brown color pigments. The extraction of alumina from ferruginous sand amounted to 58%. As a result of hydrochemical and thermal treatments cast iron is produced from iron oxide hydrogarnate sludge. The results of this research work can be used at Pavlodar Aluminum Plant for ferruginous sands processing technology creating and for cast iron and pigments producing.*