

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ХЛОРИДНЫХ ОТХОДОВ ТИТАНО-МАГНИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

<https://doi.org/10.31643/2018-7.11>

***Есенгазиев А.М.^{1,2}, Ультаракова А.А.¹, Кенжалиев Б.К.^{1,2},**
ORCID: 0000-0002-4989-4119 0000-0001-9428-8508 0000-0003-1474-8354

Бернс П.³, Улдаханов О.Х.^{1,2}
0000-0002-2319-9628 0000-0001-5476-6560

¹АО «Институт металлургии и обогащения», г. Алматы, Казахстан,
*esengazyev@yandex.ru;

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

³Университет Нотр-Дам, г. Саут-Бенд, США

Аннотация. *Приведены результаты физико-химического анализа шлама титаномагниевого производства, использованного в исследованиях по извлечению диоксида титана и кальциевой селитры. Определен вещественный состав и основные фазы исследуемого шлама. По результатам минералогического и электронно-зондового анализов установлено, что в исходном шламе нерудная часть составляет основную массу, более 60 %, рудные минералы по оптическим данным приблизительно составляют до 15 - 17 %. Представлен анализ микроснимков, полученных с помощью оптического и растрового электронного микроскопа.*

На сегодняшний день титаномагниевое производство основано на хлорной технологии, которая при всех своих достоинствах отличается высоким уровнем образования промпродуктов и отходов. В частности, на АО «УКТМК» ежегодно образуется 30-35 тысяч тонн твердых хлоридных отходов, содержащих 700-1400 т оксида титана. Часть хлоридных отходов титанового производства выщелачиваются водой и нейтрализуются гидроксидом кальция до pH 7-8.5. Полученная пульпа насосами перекачивается в шламонакопители и накапливается в них. Запасы осадков или шлама составляют около 320 тыс. тонн, поликомпонентный состав которых присутствует в виде оксидов, оксихлоридов и карбонатов [1,2].

До настоящего времени не разработана комплексная технология переработки хлоридных отходов титанового производства с извлечением ценных металлов, огромные запасы которых хранятся на полигонах и шламонакопителях, загрязняющих окружающую среду. Растущая потребность в редких металлах и их соединениях, а также истощение сырьевых источников требуют вовлекать в переработку вторичное сырье. Доизвлечение титана из отходов сокращает его потери и также является актуальной задачей.

Шлам титанового производства является отходом, который складировается в шламонакопители. Влажность его составляет 30 %, перед исследованиями шлам был высушен. С целью получения количественного элементного состава пробы шлама титанового производства был проведен рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) на рентгенофлуоресцентном спектрометре с волновой дисперсией Venus. Рентгенофлуоресцентный анализ шлама подтвердил результаты химического анализа. В исходной пробе основная доля приходится на кислород, составляющая 46.54 %, доля хлора составила 3.633 %, серы 0.876 %, фосфора 0.157 %. Шлам содержит в основном оксиды металлов. Содержание кальция составляет 19.863 %, титана 5.107 %, железа 2.098 %, кремния 5.758 %, алюминия 1.924 %, ниобия 0.928 %, циркония 0.461 %, бария 1.4 %, вольфрама 0.136 %. Содержание ванадия составило 0.137 %, хрома 0.17 %, марганца 0.102 %. Химический состав шлама, мас. %: 6.82 Ti, 2.78 Fe, 19.4 Ca, 2.19 Al, 0.48 S, 8.19 Si, 0.133 V, 0.32 Nb, 7.09 C.

Рентгенофазовый анализ шлама выполнен на дифрактометре D8 Advance (BRUKER). Обработка полученных данных дифрактограмм и расчет межплоскостных расстояний проводились с помощью программного обеспечения EVA. Расшифровка проб и поиск фаз проводились по программе Search/match с использованием Базы данных карточек ASTM. Результаты РФА показаны в таблице 1.

Таблица 1 – Фазовый состав шлама

Название соединения	Формула	S-Q, %
Кальцит	$\text{Ca}(\text{CO}_3)$	31,33
Ватерит	$\text{Ca}(\text{CO}_3)$	13,88
Кварц	SiO_2	12,37
Сера	S_8	7,18
Титановая кислота	$\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	6,90
Оксид титана	Ti_6O_{11}	6,05
Гидрокалумит	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{Cl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	5,38
Портландит	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	4,97
Рутил	TiO_2	4,45
Ниобий-алюминий-титановый оксид	$\text{Ti}_{0,8}\text{Al}_{0,1}\text{Nb}_{0,1}\text{O}_2$	3,98
Акерманит	$\text{Ca}_2(\text{Al}_{0,46}\text{Mg}_{0,54})((\text{Al}_{0,23}\text{Si}_{0,77})_2\text{O}_7)$	3,51

Термический анализ предоставленной пробы был осуществлен с использованием прибора синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter. Перед нагревом печное пространство откачивалось (уровень достигаемого вакуума – 92%) и затем продувалось инертным газом в течение 5 минут. Нагрев осуществлялся со скоростью 15 °С/мин. в атмосфере высокоочищенного аргона. Охлаждение велось со скоростью 17 °С/мин. до 500 °С. Общий объем поступающего газа выдерживался в пределах 100 – 110 мл/мин. Обработка результатов, полученных с помощью STA 449 F3 Jupiter, производилась посредством программного обеспечения NETZSCH Proteus.

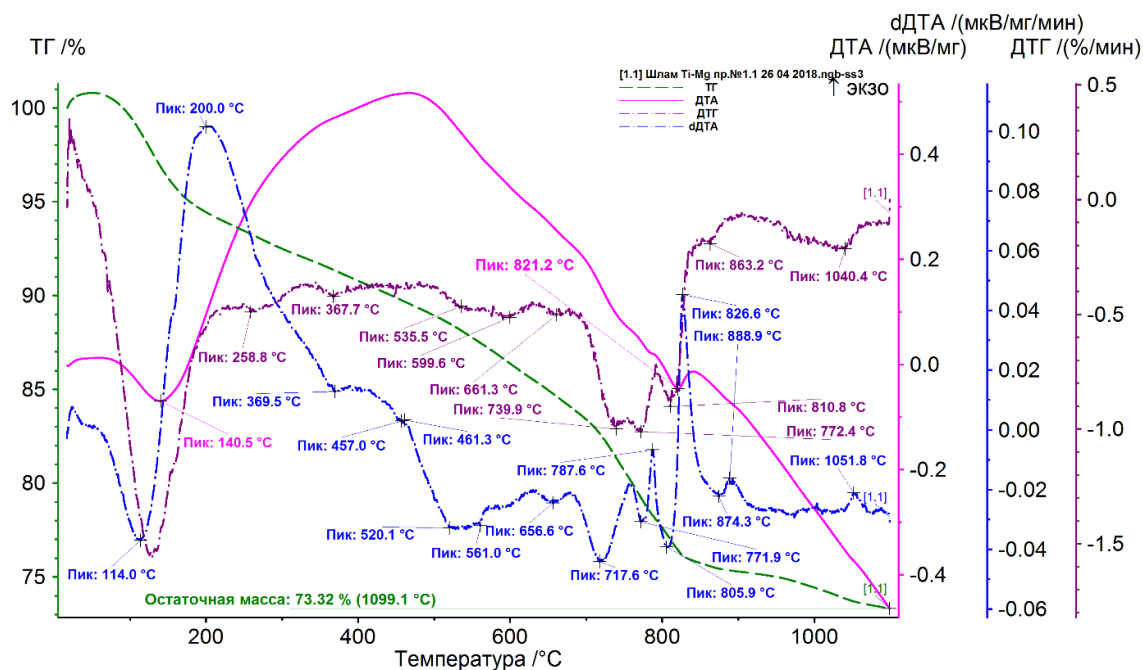
Проба № 1 - Шлам титаномагниевого производства, величина навески – 0,103г. Дериватограмма пробы №1 представлена на рисунке 1.

На кривой ДТА проявились эндотермические эффекты с максимальным развитием при 140,5 °С и при 821,2 °С. Более полная информация следует из анализа кривой dДТА. Здесь проявились эндотермические эффекты различной интенсивности с экстремумами при 114 °С, 369.5 °С, 457 °С, 520.1 °С, 561 °С, 656.6 °С, 717.6 °С, 771.9 °С, 805.9 °С, 874.3 °С. Пики экзотермических эффектов пришлись на 200 °С, 461.3 °С, 787.6 °С, 826.6 °С, 888.9 °С, 1051.8 °С. Все эффекты развились на фоне перманентно снижающейся массы навески.

Эндотермический эффект с максимальным развитием при 821.2 °С на кривой ДТА отражает диссоциацию кальцита. Если же принять во внимание слабый эндотермический эффект с экстремумом при 457 °С на кривой dДТА, то можно предположить, что это арагонит. При 457 °С арагонит монотропно превращается в кальцит. Видимо, это основная фаза. Дальнейшее исследование пробы построено на анализе кривых dДТА и ДТГ.

Сочетание минимумов на кривой ДТГ в области температур 700 – 820 °С (на кривой dДТА им соответствуют эндотермические эффекты с экстремумами при 717.6 °С, 771.9 °С, 805.9 °С) можно рассматривать как проявление еще одного карбоната – анкерита $\text{Ca}(\text{Mg,Fe})[\text{CO}_3]$.

Рассматривая совместно эндотермический эффект с экстремумом при 114 °С и экзотермический эффект с пиком при 200 °С, можно предположить присутствие в пробе кремниевой кислоты. Сочетание эндотермического эффекта с экстремумом при 114 °С, минимума при 258.8 °С на кривой ДТГ и слабого экзотермического эффекта с пиком при 461.3 °С возможно связать с проявлением гелеобразного комплекса – $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$. В наложение, экзотермический эффект с пиком при 461.3 °С может отражать кристаллизацию примеси пирохлора метамиктного – $(\text{Na,Ca})_2 \cdot (\text{Nb,Ta,Ti})_2\text{O}_6(\text{OH,F,O})$. Экзотермический

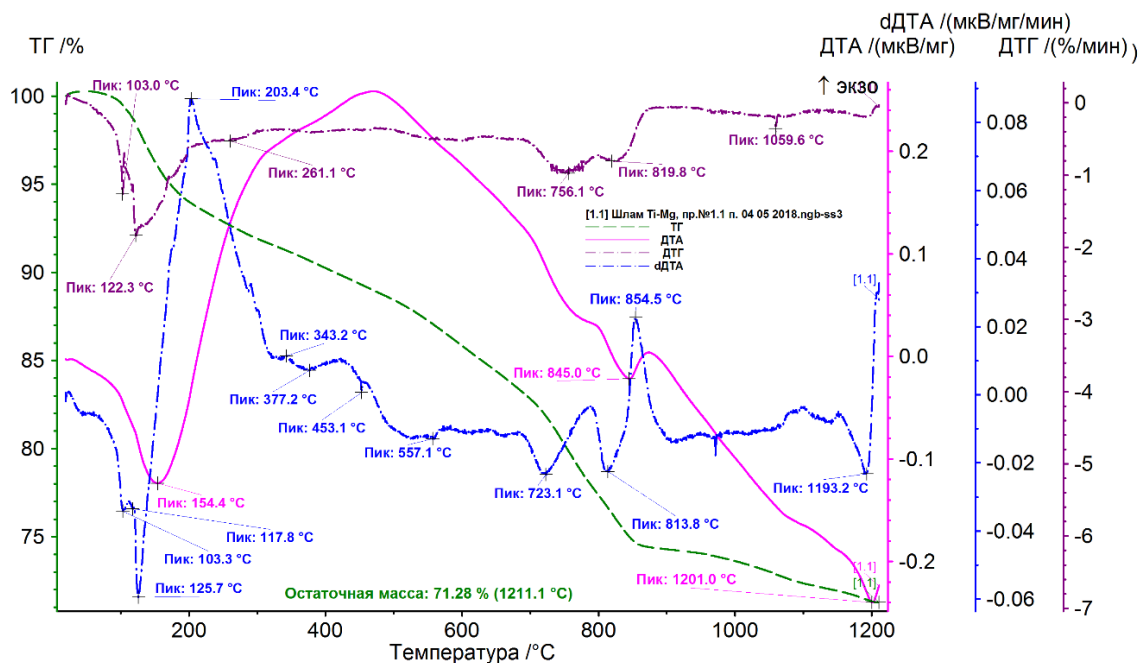


ДТГ – скорость изменения массы образца; ТГ – изменение массы образца;
ДТА – термический эффект реакции; dDTA – производная кривой ДТА

Рисунок 1 – Термические кривые пробы №1 - шлама

эффект с пиком при 787.6 °С может быть проявлением примеси циркелита метамиктного $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$. Рассматривая совместно эндотермический эффект с экстремумом при 114 °С, экзотермический эффект с пиком при 826.6 °С, а также минимумы на кривой ДТГ при 258.8 °С и 367.7 °С, можно предположить наличие гидросульфоалюмината кальция – $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ могут представлять собой гель, для образования которого необходимо присутствие окислов кальция, кремния и трехвалентного железа [3]. Слабый эндотермический эффект с экстремумом при 520.1 °С может отражать дегидратацию $\text{Ca}(\text{OH})_2$. А слабый эндотермический эффект с экстремумом при 561 °С – энантиотропное полиморфное превращение кварца. Сочетание минимумов при 599.6 °С и 661.3 °С на кривой ДТГ с экзотермическим эффектом с пиком при 1051.8 °С может быть проявлением примеси глинистого минерала накрит – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Минимум на кривой ДТГ при 1040.4 °С – возможное проявление дегидратации примеси актинолита, моноклинного амфибола, – $4\text{CaO}10(\text{Mg,Fe})\text{O}16\text{SiO}_22\text{H}_2\text{O}$ ($\text{FeO} = 5,4\%$). Сочетание эндотермического эффекта с экстремумом при 114 °С, а также двух экзотермических эффектов с пиками при 826.6 °С, 888.9 °С предположительно можно трактовать как проявление гидратированного стекловидного окерманита – $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$. Пики экзотермических эффектов возникли вследствие перекристаллизации кальциевого и магниевого силикатов сложного состава.

Предоставленный результат РФА показал наличие в пробе серы элементной. В рассматриваемом выше измерении сера не была выявлена. Возможно, навеска пробы оказалась слишком малой. Поэтому, было проведено еще одно измерение. Величина навески составила 0.272г. Скорость нагрева осталась прежней – 15 °С/мин. Проба прогрелась до 1211 °С. Дериватограмма второго измерения пробы №1 представлена на рисунке 2.



ДТГ – скорость изменения массы образца; ТГ – изменение массы образца;
 ДТА – термический эффект реакции; dDTA – производная кривой ДТА

Рисунок 2 – Термические кривые второго измерения пробы №1

В самом начале нагрева на кривой dDTA проявился очень слабый эндотермический эффект с экстремумом при 117.8 °С. Скорее всего, это отражение плавления малого количества серы элементной. Острый экзотермический эффект с пиком при 203.4 °С – окисление серы остаточным кислородом и ее испарение. На кривой ДТА в самом конце нагрева зафиксирован довольно интенсивный эндотермический эффект с максимальным развитием при 1201 °С. Эффект может быть проявлением энантиотропного полиморфного превращения ангидрита – CaSO_4 . Эта фаза могла выделиться из гидросульфалюмината кальция – $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Возможно, также, и изначальное наличие гипса, т.к. слабый экзотермический эффект на кривой dDTA с пиком при 343.2 °С может быть интерпретирован как перестройка решетки гипса, превращение в ангидрит. Так как в этом измерении в пробе появилась жидкая фаза, эффект 1201 °С отражает еще и процесс плавления.

Минералогическое исследование проводилось с помощью оптического микроскопа Olympus VX-51 и растрового электронного микроскопа JEOLJXA 8230 Electron Probe Microanalyzer. Образец изучался в полированном искусственном аншлифе (брикете) и в иммерсионном препарате. Под микроскопом в отраженном свете в плоскости брикета материал шлака состоит из нерудной массы и небольшого количества ярко-белых зерен (рис. 3). По оптическим свойствам эти зерна анизотропны и характеризуется слабой отражательной способностью.

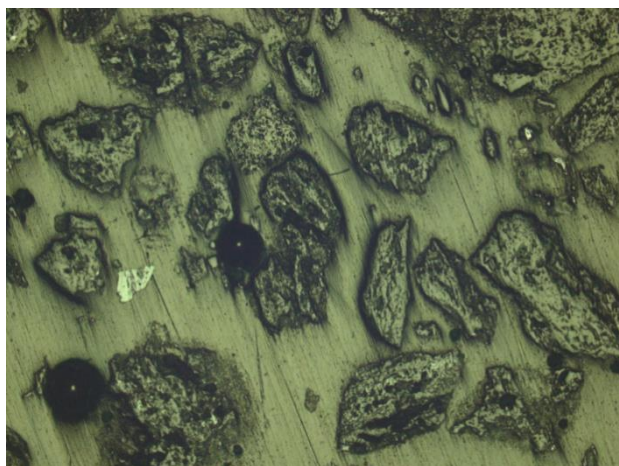


Рисунок 3 – Обзорный снимок пробы №1. Увеличение 40

С целью изучения состава основной фазы сплава и сопутствующих образований проведены электронно-зондовые исследования. В режиме СОМРО получены снимки разных участков аншлифа. Были установлены частицы рутила, которые встречаются в сростке со колумбитом (рис. 4). Так же на рисунке 5 обнаружен не большой агрегат кварца с примесью железа. Очевидно, структура минеральных образований шлама титаномагниевого производства отличаются большим разнообразием, взаимосочетанием и наложением друг на друга.

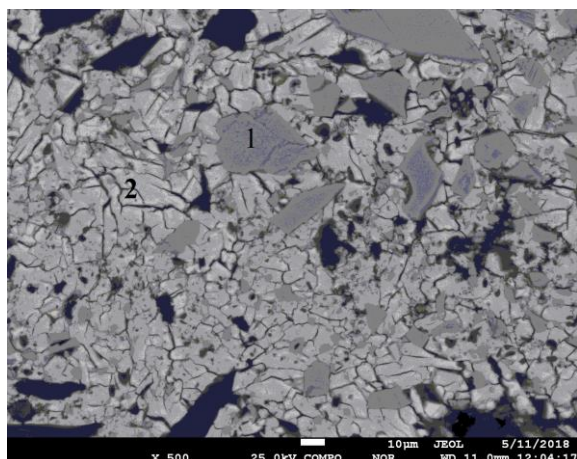


Рисунок 4 – Зерна рутила (1) развиваются по колумбиту (2). Режим СОМРО. Увеличение 500

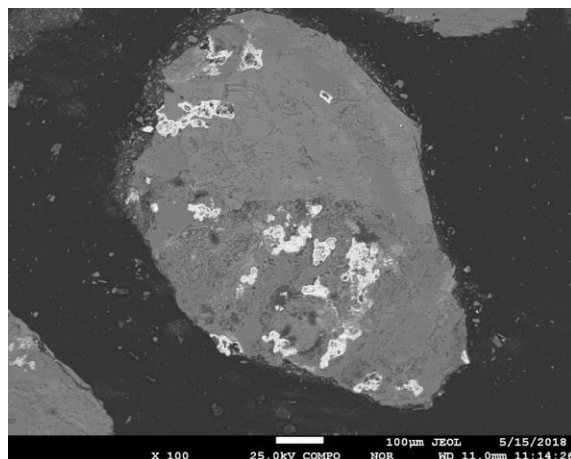


Рисунок 5 – Кварц с примесью железа. Увеличение 100.

По результатам минералогического и электронно-зондового анализов в исходном шламе нерудная часть составляет основную массу, более 60 %, рудные минералы по оптическим данным приблизительно составляет до 15 - 17 %. Чистого титана, здесь не наблюдается, только в ассоциации с рутилом, единичные зерна рутила составляет в пробе не более 3%. Кварц под микроскопом виден в небольших количествах с включениями железа, так же встречаются небольшие включения зерна барита с примесью свинца и гематит с примесью кремнезема.

На основании вышеприведенных физико-химических исследований шлама титанового производства определены его следующие основные фазы: кальцит – 50.18 % (ватерит, арагонит, портландит), рутил – 21.38 % (титановая кислота, оксиды титана,

пироклор, ниобий-алюминий-титановый оксид, церкелит), кварц – 12.37 %, сера элементная 7.18 % (сульфаты кальция, бария), гидрокалумит – 5.38 %, акерманит – 3.51 % (анкерит, актинолит, окерманит, гидросульфалоюминат кальция).

ЛИТЕРАТУРА

1 Байбеков М.К., Попов В.Д., Чепрасов И.М. Производство четыреххлористого титан. Москв: Metallurgia. 1987. – С. 108-110.

2 Новое в теории и практике металлургии цветных и редких металлов //ИМиО АН КазССР. – Алма-Ата, 1988. – 230 с.

3 Горшков В.С., Тимашев В.В. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. Гос. изд-во: Москва, Высшая школа 1963. – С. 171.

INVESTIGATION OF PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF CHLORIDE WASTE OF TITANO MAGNESIUM PRODUCTION

Yessengazyev A.A.^{1,2}, Ultarakova A.A.¹, Kenzhaliyev B.K.^{1,2},

ORCID: 0000-0002-4989-4119 0000-0001-9428-8508 0000-0003-1474-8354

Burns P.³, Uldakhanov O.H.^{1,2}

0000-0002-2319-9628 0000-0001-5476-6560

¹“Institute of Metallurgy and Beneficiation”, JSC Almaty, Kazakhstan,
*esengazyev@yandex.ru;

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

³University of Notre Dame du Lac, South Bend, USA

Abstract. *The paper presents the results of a physico-chemical analysis of titanium-magnesium slime produced in studies on the extraction of titanium dioxide and calcium nitrate. The material composition and the main phases of the investigated sludge are determined. According to the results of mineralogical and electron probe analysis, it is established that in the initial slurry the non-metallic part makes up the bulk, more than 60%, the ore minerals according to optical data are approximately 15-17%. Micrographs obtained with the help of an optical and scanning electron microscope are analyzed.*