

ЛИТЕРАТУРА

1. Карелов С.В., Анисимова О.С., Мамяченков С.В., Сергеев В.А. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2008. № 2. С. 20.
2. Карелов С.В., Мамяченков С.В., Анисимова О.С., Сергеев В.А. // Там же. № 3. С. 13.
3. Карелов С.В., Сергеев В.А., Панышин А.М. и др. // Цв. металлы. 2009. № 6. С. 29.
4. Горбачев С.В. // Четвертое совещание по электрохимии: Сб. науч. тр. М.: Изд-во АН СССР, 1959. С. 61.
5. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высш. шк., 1984.

УДК 669.2 : 669.054.8; 66.067.16–911.49

НОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ СОВМЕСТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ

© 2013 г. И.Н. Танутров, М.Н. Свиридова, А.Н. Савеня

Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург

По результатам проведенных восстановительных плавов кеков от выщелачивания смесей замасленной прокатной окалины (ЗПО) с 75 и 100 % красного шлама (КШ) и обожженных окатышей, приготовленных из этих кеков, установлена возможность селективного разделения компонентов исходных материалов с концентрированием Fe, P и Ga в чугунах, а Al_2O_3 , TiO_2 , Sc_2O_3 – в шлаке, пригодном для производства цемента. Показано, что в зависимости от продолжительности выдержки расплавов (20–60 мин при температуре 1620 °С) в чугун переходят, %: 98 Fe, 22–66 Si, 1 S, 99 P, 11–20 Ti, 98–99 Ga. В шлаке концентрируются, %: 95–99 Al_2O_3 , 55–65 SiO_2 , 88–90 TiO_2 , 98–99 Sc_2O_3 . Разработана технологическая схема совместной утилизации ЗПО и КШ.

Ключевые слова: замасленная прокатная окалина, красный шлак, утилизация отходов, технология совместной переработки.

From the results of reduction smelting of agglomerated cakes from leaching mixtures of greasy mill scale (GMS) with 75 and 100 % of red mud (RM) and fired pellets made from these agglomerated cakes, the possibility of selective separation of Fe, P and Ga in pig iron, and Al_2O_3 , TiO_2 , Sc_2O_3 – in slag suitable for cement production has been established. We found that, depending on the melt holding period (20–60 min at temperature of 1620 °C), the following elements (in %): 98 Fe, 22–66 Si, 1 S, 99 P, 11–20 Ti, 98–99 Ga pass into pig iron. The compounds (in %): 95–99 Al_2O_3 , 55–65 SiO_2 , 88–90 TiO_2 , 98–99 Sc_2O_3 are concentrated in the slag. The process flow diagram of GMS and RM joint utilization has been developed.

Key words: greasy mill scale, red mud, wastes utilization, joint processing practice.

Шламонакопители крупнейших заводов России содержат от сотен тысяч до сотен миллионов тонн техногенных отходов, а именно замасленной прокатной окалины (ЗПО) и красного шлама (КШ), что опасно для экологии регионов и создает большие экономические проблемы. Однако эти виды отходов являются ценным вторичным металлургическим сырьем.

Так, в прокатных цехах металлургических предприятий образуется большое количество ЗПО, содержащей 65–75 % Fe и до 30 % масел. Часть масла находится в свободном состоянии и может быть удалена известными способами. Другая часть (3–5 %) химически связана с поверхностью материала вследствие окисления предельных углеводородов (прокатной смазки) с возникновением нераствор-

Танутров И.Н. – докт. техн. наук, гл. науч. сотр. ИМЕТ УрО РАН (620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101).
Тел.: (343) 232-90-93. E-mail: intan38@live.ru.

Свиридова М.Н. – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. ИМЕТ УрО РАН. Тел.: (343) 232-90-80. E-mail: marina-sviridova@list.ru.

Савеня А.Н. – студент Уральского федерального университета (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19).
Тел.: (343) 374-03-62. E-mail: psoriasa@mail.ru.

римых железосодержащих солей жирных кислот (стеаратов железа) — в этом и заключена трудность переработки. В известных способах утилизации они удаляются лишь термической обработкой, т.е. выжиганием с образованием газов и сажистого углерода или нагреванием без доступа воздуха с переводом органики в конденсат. В обоих случаях утилизация становится нерентабельной.

Сложности утилизации основного отхода переработки бокситов — красного шлама — заключаются в плохой фильтруемости КШ, необходимой для его высушивания перед транспортировкой. Предложено множество способов утилизации КШ [1–4]. На основании проведенного нами патентного поиска известные технические решения можно разделить на три группы: гидromеталлургические, пирометаллургические и комбинированные. До настоящего времени нет примеров промышленного использования какой-либо технологии утилизации.

Авторами настоящей статьи проанализированы литературные источники и патенты за последние 20 лет в области переработки обоих видов отходов. В результате этого разработан новый подход к утилизации, заключающийся в их совместной переработке с получением продукта, пригодного для извлечения основных компонентов способами восстановительной плавки на чугун и глиноземистый шлак.

Предварительно нами были проведены исследования по совместному выщелачиванию ЗПО Синарского трубного завода (СТЗ, г. Каменск-Уральский) и КШ Уральского алюминиевого завода (УАЗ, г. Каменск-Уральский) (их составы приведены в табл. 1).

По их результатам, после фильтрации пульпы и обжига кека водного выщелачивания, можно отметить следующее:

- применение совместного выщелачивания ЗПО и КШ позволяет разрушить железосодержащие соли жирных кислот на поверхности окалины с образованием нерастворимых карбоната и гидроксида железа, отделить их в пульпу выщелачивания, провести гидролиз стеаратов натрия;

- повышение доли КШ в смеси с ЗПО способствует уменьшению продолжительности фильтрации

пульпы, причем наибольший эффект наблюдается в интервале 75–100 % КШ от количества ЗПО; при этом влажность кека после фильтрации находится в пределах 20–25 %;

- после обжига кека выщелачивания происходит полное удаление железосодержащих солей с поверхности окалины;

- содержание Fe в кеке и огарке в случае 75–100 % КШ от массы ЗПО равно 52–55 % при выходе кека и огарка соответственно 98–92 и 92–87 % от суммы сухих исходных реагентов;

- извлечение в кек составляет, %: 98,5–99,2 Fe; 88–94 SiO₂; 97–99 Al₂O₃; 90–95 P; 45–64 S и 62–70 Na₂O. При обжиге кека содержания Fe, P, SiO₂, Al₂O₃, Na₂O увеличиваются пропорционально снижению выхода огарка за счет удаления кристаллизационной влаги при неизменном извлечении. Содержание S уменьшается приблизительно на 0,2 % (абс.), а ее извлечение в огарок — на 20 %.

Далее были изучены параметры окомкования кека после выщелачивания смеси ЗПО и КШ и последующей фильтрации, необходимые для получения стандартных окатышей, пригодных к восстановительной плавке. Так, при отношении массы КШ к массе ЗПО 75 % (100 %) и влажности кека 15 % (18,5 %) насыпная плотность сырых окатышей составила 1,29 г/см² (1,18 г/см²), предел прочности на сжатие — 6,0 Н/окатыш (7,3 Н/окатыш), предел прочности на удар — 16 (14). Окатыши, обожженные в интервале температур $t = 1050\pm 1150$ °С из кека с 75 % (100 %) КШ от массы ЗПО, имеют предел прочности на сжатие от 464 до 548 Н/окатыш (от 496 до 510 Н/окатыш), предел прочности на удар — от 10 до 30 (от 10 до 20), содержание Fe — от 51,9 до 54,2 % (от 50,8 до 51,5 %), среднее содержание S — 0,4 %. Таким образом, состав и свойства сырых и обожженных окатышей отвечают требованиям к сырью восстановительной плавки. Кек может быть обработан двумя способами: высушен и использован как железосодержащий концентрат для агломерации или подсушен до влажности 8–10 % и окускован методом окомкования или брикетирования.

С целью получения шлаков двух разных соста-

Таблица 1

Состав исходных материалов, % (Ga, Sc — г/т)

Материал	Fe _{общ}	Fe _{мет}	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	S	Ga	Sc
ЗПО СТЗ	71,3	1,0	1,51	0,0	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,51	0,25	108	111
КШ УАЗ	30,0	0,0	8,60	13,9	10,3	1,01	4,27	3,82	0,27	0,87	1,04	0	0

вов были исследованы два состава шихты. Для изучения параметров плавки огарка были определены выходы и составы продуктов при изменении состава шихты, температуры и длительности выдержки при конечной температуре нагревания со скоростью 20 °С/мин. В качестве восстановителя использовали кокс Губахинского коксохимического завода, содержащий, %: 1,77 Fe_{общ}; 0,89 S; 0,73 CaO; 2,74 Al₂O₃; 5,79 SiO₂; 85,0 C, а в качестве добавок для изменения состава шлака — чистые гидроксид кальция (60 % CaO) и кварц (99 % SiO₂). Компоненты шихты с размером частиц -0,63+0,1 мм перемешивали и загружали в графитовый тигель в количестве ~50 г. Состав шихты рассчитывали на полное восстановление ок-

сидов железа с образованием CO и шлаков с массовыми отношениями (CaO+MgO)/SiO₂ и Al₂O₃/SiO₂, равными соответственно 1,25 и 1,56, а также 1,23 и 1,02 для получения наиболее легкоплавких шлаков в системе CaO—Al₂O₃—SiO₂ [5].

Для разных составов шихт, условий экспериментов по плавке огарка (табл. 2) и с учетом результатов плавки (табл. 3) были вычислены распределения компонентов по продуктам (табл. 4).

Полученные результаты показали, что:

— необходимая температура выдержки расплава для хорошего разделения чугуна и шлака должна быть не ниже 1600 °С;

— увеличение длительности выдержки распла-

Таблица 2

Составы шихт и режимы плавки неоккомкованного огарка

№	Состав шихты, %					Выдержка		Содержание в шихте, %											
	Огарок		Кварц	Ca(OH) ₂	Кокс	t, °С	τ, мин	Fe _{общ}	C	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	S	P	Na ₂ O	TiO ₂	Ga, г/т	Sc, г/т
	75 % КШ	100 % КШ																	
1	85,6	—	—	—	14,4	1520	30	40,5	12,2	3,9	4,9	0,4	6,3	0,28	0,36	0,93	2,52	58	29
2	85,6	—	—	—	14,4	1620	30	40,4	12,3	4,6	4,6	0,4	4,9	0,38	0,35	0,92	2,64	54	31
3	—	76,5	3,6	7,0	12,9	1620	0	33,0	11,4	6,3	7,3	0,6	9,1	0,47	0,32	1,55	2,25	55	34
4	—	76,5	3,6	7,0	12,9	1600	15	31,6	11,0	4,9	5,6	0,6	8,7	0,45	0,31	1,48	2,15	53	32
5	—	76,5	3,6	7,0	12,9	1620	15	37,5	11,8	6,3	6,7	0,5	8,0	0,42	0,33	1,31	2,40	55	31
6	—	76,5	3,56	7,0	12,9	1620	30	36,1	11,0	4,0	4,8	0,4	6,9	0,37	0,31	1,10	2,34	51	28
7	82,0	—	1,7	2,5	13,8	1620	0	42,0	11,7	4,9	5,9	0,4	6,0	0,35	0,35	0,92	2,32	55	43
8	82,0	—	1,7	2,5	13,8	1600	15	38,7	11,7	5,7	6,2	0,4	5,8	0,29	0,35	0,89	2,43	52	28
9	82,0	—	1,7	2,5	13,8	1620	30	40,7	11,4	6,3	7,5	0,4	5,1	0,35	0,33	0,87	2,37	52	34

Таблица 3

Выходы и составы продуктов плавки неоккомкованного огарка

№	Выход, % от массы шихты		Состав чугуна, %							Состав шлака, %													
	Чугун	Шлак	C	Si	S	P	Ti	Ga, г/т	Sc, г/т	FeO	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	S	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Ga, г/т	Sc, г/т	(Ca+MgO)/SiO ₂	Al ₂ O ₃ /SiO ₂	
1	42,8	19,2	5,28	0,28	0,11	0,88	0,15	122	2,00	3,54	19,2	25,6	1,9	32,7	1,39	2,82	0,28	12,6	18	166	1,43	1,70	
2	43,3	14,6	5,24	1,47	0,17	0,78	0,18	118	3,00	3,44	22,2	31,8	3,0	33,8	1,79	0,27	0,06	17,3	20	205	1,57	1,52	
3	34,3	27,3	4,14	0,48	0,10	0,93	0,15	159	5,00	3,19	21,6	26,7	2,1	33,2	1,37	4,12	0,29	7,9	2	117	1,33	1,54	
4	39,8	23,5	4,78	1,67	0,06	0,84	0,15	136	0,10	3,59	20,8	28,4	2,2	33,9	1,62	0,13	0,02	8,8	6	133	1,47	1,63	
5	33,3	21,1	4,51	1,11	0,05	0,92	0,19	155	0,05	2,71	19,3	26,8	2,6	41,2	1,65	0,45	0,06	10,9	4	153	1,52	2,13	
6	38,3	16,3	4,41	1,58	0,03	0,82	0,24	130	0,05	3,34	16,5	29,6	2,7	42,1	1,51	0,28	0,07	13,3	8	170	1,96	2,56	
7	43,7	20,2	4,47	0,33	0,05	0,80	0,22	124	0,05	4,95	22,7	29,4	1,9	29,6	1,60	2,07	0,16	10,7	6	230	1,38	1,30	
8	40,7	20,5	4,72	0,75	0,04	0,85	0,22	120	0,05	3,86	24,4	30,2	1,7	28,4	1,25	0,28	0,12	10,5	13	138	1,31	1,16	
9	42,8	20,3	4,57	1,30	0,02	0,77	0,23	117	0,10	4,63	20,6	36,9	1,9	25,0	1,62	0,40	0,04	9,5	10	169	1,88	1,21	

Таблица 4

Выходы продуктов плавки неокомкованного огарка и распределение компонентов

№	Выход		Переход в чугун, %						Переход в шлак, %				Переход в газы, %	
	чугуна, т/т Fe в шихте	шлака, кг/т чугуна	Fe	Si	S	Ti	Ga	Sc	S	Na ₂ O	TiO ₂	Sc	S	Na ₂ O
1	1,06	448	98,8	6,4	7,4	4,2	93,7	2,62	91,7	57,9	95,8	97,4	0,9	42,1
2	1,07	336	99,0	33,2	17,6	4,9	94,7	4,18	61,8	4,2	95,1	95,8	20,6	95,8
3	1,04	797	98,0	5,7	7,4	3,8	99,2	5,09	79,5	72,6	96,2	94,9	13,2	27,4
4	1,06	591	98,3	22,5	5,2	4,8	97,5	0,13	90,4	2,3	95,2	99,9	4,5	95,5
5	1,05	632	98,6	16,3	3,7	4,4	98,4	0,05	76,1	6,4	95,6	99,9	20,2	93,6
6	1,06	427	98,9	32,5	3,1	6,5	97,6	0,07	67,2	4,1	93,5	99,9	29,7	95,9
7	1,04	463	98,2	6,4	5,8	6,9	98,0	0,05	91,9	45,6	93,1	99,9	2,3	54,4
8	1,05	503	98,6	11,5	5,3	6,2	94,8	0,07	89,7	5,6	93,8	99,9	5,0	82,6
9	1,05	476	98,2	22,1	1,9	7,0	96,0	0,06	94,9	9,4	93,0	99,9	3,3	90,6

вов, полученных из огарков с 75 % КШ, сопровождается повышением содержаний в чугуне Si и Ti, уменьшением в нем S, Ga и Sc; при этом выход шлака снижается и в нем возрастают содержания CaO, Al₂O₃, TiO₂, а также Sc, а концентрации SiO₂ и Na₂O, напротив, уменьшаются;

— наблюдаются заметные различия в составах расплавов, полученных из огарков со 100 % КШ в сравнении с плавкой огарка с 75 % КШ; в этом случае (100 % КШ) изменение длительности выдержки меньше сказывается на составах чугуна и шлака, за исключением содержаний Si в чугуне и CaO, Al₂O₃, Na₂O — в шлаке.

Расчет распределения компонентов шихты, выполненный по экспериментально определенным выходам чугуна и шлака и их составам, аналогичен имеющимся в литературе данным [2] в части поведения основных и сопутствующих компонентов КШ при их восстановительной плавке. Пирометаллургическая переработка на чугун и шлак позволяет сконцентрировать Fe, P и Ga в металле, а Al₂O₃, CaO, TiO₂, Sc₂O₃ в шлаке.

Существенным преимуществом переработки огарка из смеси ЗПО и КШ является увеличение выхода металла в сравнении с отдельной переработкой КШ. В этом случае энергозатраты снижаются прямо пропорционально росту выхода металла. Выход шлака (в расчете на массу КШ) и концентрации в нем ценных компонентов практически совпадают с вариантом отдельной переработки КШ. Кроме того, высокая степень восстановления Si позволяет проще воздействовать на

повышение показателей основности шлака и его кремниевого модуля.

Плавку образцов окатышей, полученных при окомковании кека от выщелачивания смесей с 75 и 100 % КШ и обожженных при $t = 1145 \div 1150$ °С, проводили с целью моделирования условий восстановительной плавки на чугун и глиноземистый шлак, пригодный для получения цемента. Для проверки возможности реализации подобной технологии результаты сопоставляли с данными по плавке огарка (рис. 1). Исследования показали, что, изменяя продолжительность выдержки расплавов при $t = 1620$ °С, возможно получение глиноземистых шлаков, пригодных для получения цемента. На основании расчетов распределения компонентов можно сделать выводы, что:

— при плавке обожженных окатышей из смеси ЗПО и КШ на глиноземистый шлак выход чугуна, как и при плавке огарка, вдвое превышает выход чугуна или ферросилиция, наблюдаемый при отдельной переработке КШ [2—4], что позволяет снизить энергозатраты на плавку;

— достигается селективное разделение ценных компонентов с концентрированием Fe и Ga в чугуне, Al, Ti и Sc в шлаке, выход которого в расчете на массу КШ аналогичен отдельной плавке КШ;

— целесообразна утилизация Na, отгоняемого из расплава при восстановительной плавке, путем мокрой очистки газов с возвратом раствора в цикл получения глинозема;

— содержание фосфора в чугуне снижается примерно вдвое, что упрощает его использование для

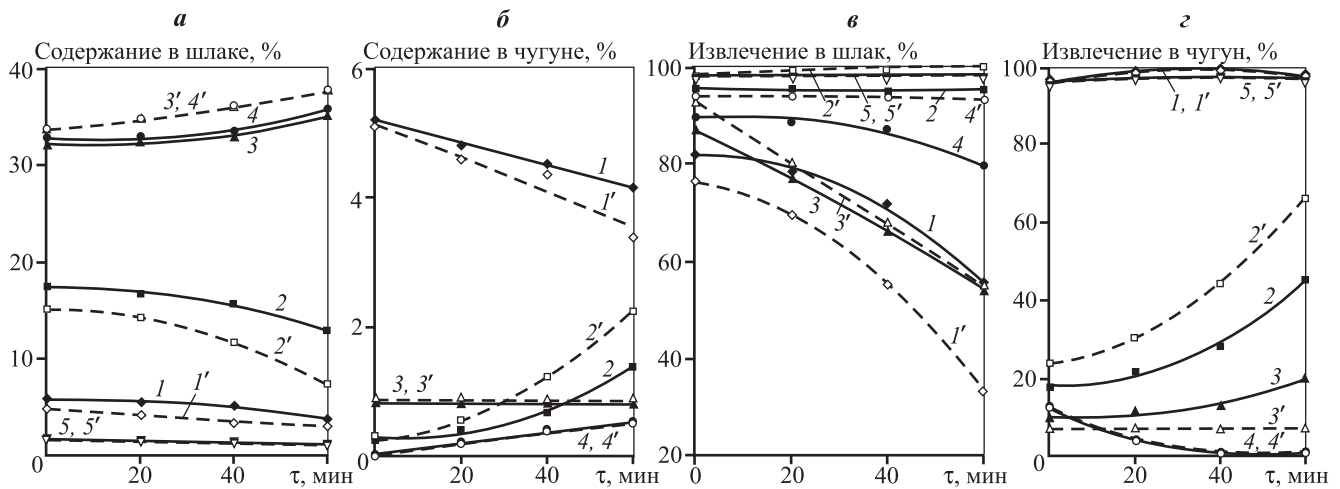


Рис. 1. Зависимость содержаний в шлаке (а) и чугуна (б), извлечений в шлак (в) и чугун (г) от выдержки расплавов

а: 1, 1' – FeO; 2, 2' – SiO₂; 3, 3' – CaO; 4, 4' – Al₂O₃; 5, 5' – S; б: 1, 1' – C; 2, 2' – Si; 3, 3' – P; 4, 4' – Al
 в: 1, 1' – SiO₂; 2, 2' – Al₂O₃; 3, 3' – S; 4, 4' – TiO₂; 5, 5' – Sc; г: 1, 1' – Fe; 2, 2' – Si; 3, 3' – Ti; 4, 4' – S; 5, 5' – Ga
 1–5 – при плавке окатышей с 75 % КШ, 1'–5' – со 100 % КШ

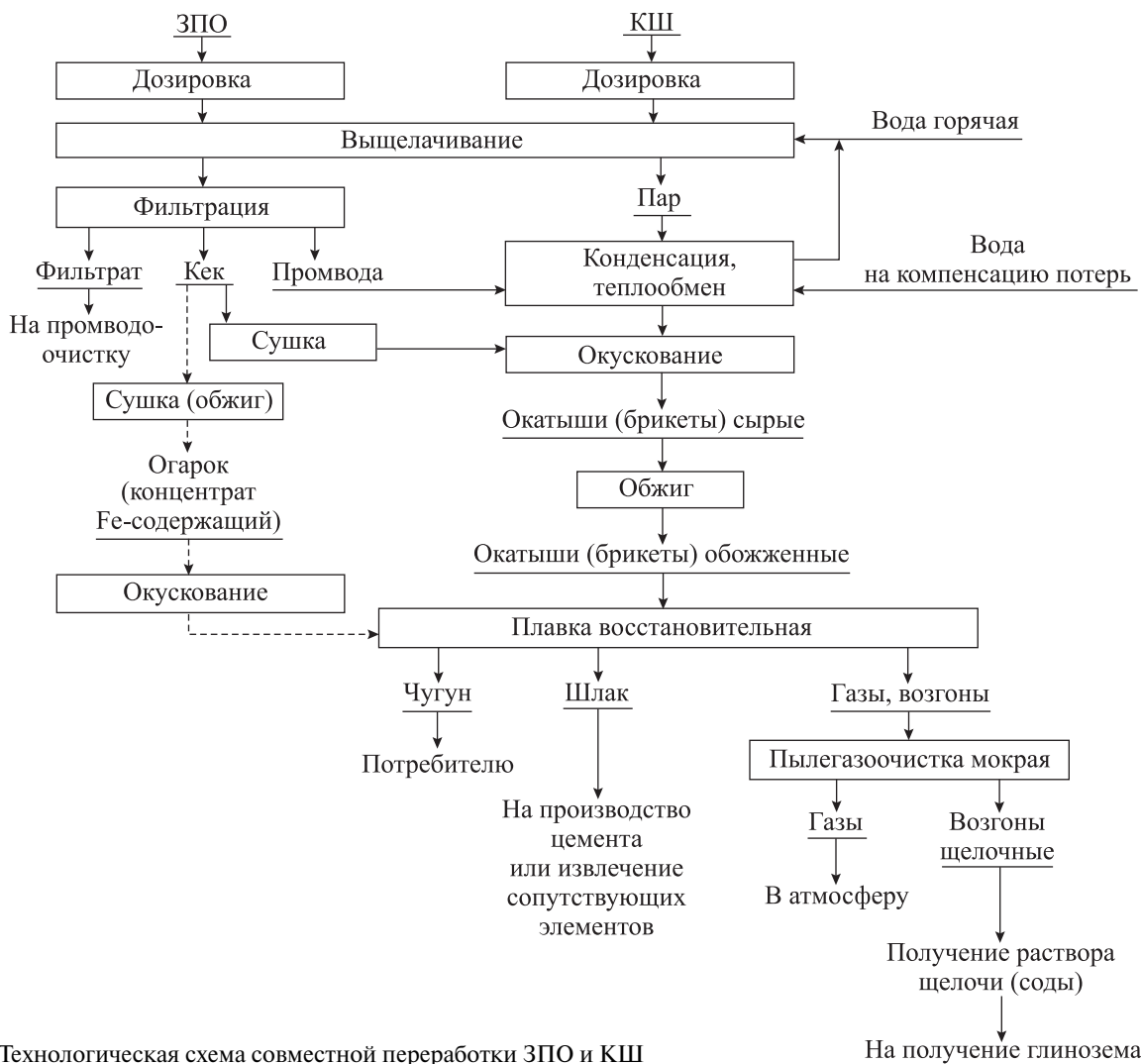


Рис. 2. Технологическая схема совместной переработки ЗПО и КШ

получения литых изделий или рафинирования в сравнении с отдельной плавкой КШ;

— шлак восстановительной плавки возможно применять для производства цемента или извлечения Al, Sc и редкоземельных металлов известными методами [1, 2].

Итогом выполненных исследований является технологическая схема совместной переработки ЗПО и КШ (рис. 2), реализация которой возможна с использованием стандартной химической и металлургической аппаратуры. Схема предлагается в вариантах выпуска железосодержащего концентрата или обожженных окатышей для восстановительной плавки.

Результаты проведенных исследований показали, что целесообразна разработка инновационного проекта, целью которого является создание пилотной установки по совместной переработке КШ и ЗПО.

ВЫВОДЫ

1. После плавки огарков из неокомкованных кеков выщелачивания смесей с 75 и 100 % КШ получены чугуны и шлак с температурой плавления в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ не менее 1600 °С. Составы продуктов плавки свидетельствуют о возможности селективного разделения компонентов исходных материалов с концентрированием Fe, P и Ga в чугуне, а Al_2O_3 , CaO, TiO_2 и Sc в шлаке.

2. Результаты восстановительной плавки обожженных окатышей указывают на возможность получения глиноземистого шлака, пригодного для производства цемента с основностью и кремниевым модулем в пределах 3–5 и отношением $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, равным 0,75–0,88.

3. Установлено, что выходы чугуна при плавке огарка или окатышей из смесей ЗПО и КШ вдвое

превышают выходы металла в сравнении с отдельной плавкой КШ. При этом выходы и составы шлака в расчете на массу КШ приблизительно одинаковы. Энергозатраты снижаются прямо пропорционально увеличению выхода металла.

4. Используя расчеты материального баланса восстановительной плавки, найдено распределение компонентов исходных материалов по продуктам плавки. Выявлено, что в зависимости от продолжительности выдержки расплавов (20–60 мин при температуре 1620 °С) из шихты в чугун переходят, %: 98 Fe, 22–66 Si, 1S, 99 P, 11–20 Ti, 98–99 Ga. В шлаке концентрируются, %: 95–99 Al_2O_3 , 55–65 SiO_2 , 88–90 TiO_2 , 98–99 Sc.

5. Разработана технологическая схема технологии совместной утилизации ЗПО и КШ.

6. Получены данные по целесообразности использования предложенной технологии для подготовки технологического регламента и разработки рабочего проекта пилотной установки совместной переработки ЗПО и КШ на одном из алюминиевых заводов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Сабирзянов Н.А., Яценко С.П.* Гидрохимические способы комплексной переработки боксита. Екатеринбург: УрО РАН, 2006.
2. *Иванов А.И., Кожевников Г.Н., Ситдииков Ф.Г., Иванова Л.П.* Комплексная переработка бокситов. Екатеринбург: УрО РАН, 2003.
3. *Леонтьев Л.И.* // Ресурсы. Технологии. Экономика. 2005. № 7. С. 10.
4. *Диаграммы состояния силикатных систем: Справочник / Под ред. Н.А. Торопова, В.П. Барзаковского, В.В. Лапина и др. Вып. 3. Л.: Наука. Ленингр. отд-ние, 1972.*