

ТҮЙНДЕМЕ

Алюминий тотығы өндірісінің жартылай өнімінен нанодисперсті алюминий тотығын химиялық тұнбалау арқылы алу жөнінде зерртеулер нәтижелері келтірілді, ол нанодисперсті алюминий гидроксидін синтездеумен қатар, оны содан кейін термиялық өңдеу арқылы кристал тотығын алуға негізделген. Химиялық әдістің басқа әдістерден артықшылығы – өнімнің өзіндік құнының төмен болуы және өндірісілік деңгейде талапқа сай құрамдағы өнім алудың мүмкіндігінде. Бастапқы шикізат орнында концентрациясы Na_2O – 260 г/дм^3 и α_k – 2,62 болатын Павлодар алюминий заводының айналымдағы алюминатты ерітіндісі алынды. Концентрациясы 80 г/дм^3 NH_4HCO_3 ерітіндісі тұнбалағыш ретінде және сілтілі-алюминатты ерітінді массасының 3 % мөлшерін құрайтын TWEEN 20 дисперсант реагенттері қолданылды. Құрамында 99,4 % Al_2O_3 болатын корунд монофазасы және $\text{SiO}_2 < 0,5$, $\text{Na}_2\text{O} 0,28$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,005$ қоспалар қамтылған, салыстырмалы орташа диаметр өлшемі 80 нм болатын, берік конструкциялы керамика және электротехника өндірісіне пайдалануға болатын наноалюминий тотығының сынақтық үлгісі алынды. Нанодисперсті алюминий тотығын алудың техникалық кезеңдері келтірілген.

Түйінді сөздер: нанодисперсті алюминий тотығы, дисперсті алюминий гидроксиді, тұнбалау, сілті-алюминатты ерітінді, фазалық құрам.

SUMMARY

The results of research on the obtaining nano-sized aluminum oxide from semi-products of alumina production by method of chemical precipitation, which consists in the synthesis of nano-sized aluminum hydroxide, followed by thermal processing to obtain crystalline oxide were shown. The main advantages of chemical method in comparison with other are low cost of production and the possibility of obtaining powders with specified composition in industrial scale. Circulating aluminate solution of Pavlodar aluminum plant with a concentration of Na_2O – 260 g/dm^3 and α_k – 2,62 was used as initial raw material. Precipitating reagent – NH_4HCO_3 solution with a concentration of 80 g/dm^3 ; dispersant – TWEEN 20 in a quantity 3 % on the mass an alkaline aluminate solution were used. Test sample of nano alumina containing monophase of corundum – Al_2O_3 99,4 % and impurities $\text{SiO}_2 < 0,5$, $\text{Na}_2\text{O} - 0,28$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,005$ %, with a minimum scatter in size relative to the average value of – 80 nm, suitable for use in the production of high strength and efficient electronics and structural ceramics was obtained. Technological stages for obtaining nano-sized aluminum oxide from alumina production semiproducs are presented.

Keywords: nanosized alumina, dispersed aluminum hydroxide, precipitation, alkaline aluminate solution, phase composition.

Поступила 10.11.2014



УДК 669.162.252

Комплексное использование
минерального сырья. № 4. 2014

И. Н. ТАЛУТРОВ, М. Н. СВИРИДОВА*

Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия, *marina-sviridova@list.ru

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ ДОМЕННЫХ ШЛАМОВ

Цинксодержащие доменные шламы по содержанию железа соответствуют шихте доменной плавки. Однако присутствие в них цинка ограничивает дальнейшую утилизацию. По этой причине шламы направляются в шламовые отвалы, что нарушает экологическую обстановку в регионах. Целью работы являлось получение данных для разработки технологии утилизации отходов с выпуском ликвидных продуктов. В работе представлены данные по исследованию составов и свойств цинксодержащих доменных шламов, накопленных в отвалах. Определены температурные интервалы спекания и восстановления дисперсных шламов. Установлено, что количество углерода, присутствующего в шламе, на 25 % превышает необходимое на полное восстановление соединений железа, цинка, марганца, свинца до соответствующих металлов. В интервале $900-1200^\circ\text{C}$ происходит интенсивная металлизация образца с образованием металлического железа и удалением паров цинка в газовую фазу. Степень металлизации железа при температуре 1200°C достигает 87 %, удаления цинка – 96 %, выгорания углерода – 61 % и удаления серы – 27 %. Выдержка образцов при 1150 и 1200°C повышает эти значения соответственно на 2,5, 2,7, 25 и 0,1 %.

Ключевые слова: доменные шламы, физико-механические свойства, термообработка.

Введение. К числу наиболее трудноперерабатываемых материалов относятся доменные шламы от переработки цинксодержащих железных руд, таких как, например, руды Урала и Алтая. Основную ценность в них представляют железо (32-36 %) и углерод (10-15 %), промышленную ценность имеет также цинк (до 3-4 %). Утилизация такого промышленного отхода как цинксодержащий доменный шлам весьма затруднена из-за высокой дисперсности, низкого содержания железа и присутствия цинка [1, 2]. К настоящему времени предложено множество способов переработки доменных шламов, в основе которых лежат приемы обогащения, гидро- и пирометаллургии [3-10]. Однако, несмотря на преимущества, процессы экономически нерентабельны, что связано с технологическими трудностями, а также с недостаточностью изученности свойств. Мы ориентировались на дальнейшую пирометаллургическую переработку посредством вельц-процесса, основными преимуществами которого являются: экономичность при относительно небольшой (менее 100 тыс. т/год) производительности, возможность переработки наиболее загрязненных вредными примесями отходов, получение вельц-оксида с высоким содержанием цинка. Капитальные затраты здесь ниже, чем в других способах с применением вращающихся печей из-за менее сложной схемы подготовки сырья, но это отражается в более низком качестве железосодержащего продукта. Несмотря на это считается целесообразным применение вельц-процесса.

Целью работы являлось получение данных для разработки технологии утилизации отходов с выпуском товарных продуктов.

Экспериментальная часть. Методика исследований. Для проведения исследований с отвала одного из Уральских заводов отобраны четыре представительных шурфовых образца шлама массой по 3,5-4,0 кг каждая. Из каждого образца квартованием отобраны пробы для определения влажности и химического состава стандартными методами. Результаты анализов (таблица) использованы для расчета среднего состава шлама, основности и оценки возможной степени восстановления при термообработке неокискованного шлама. Размер частиц использованных образцов шлама составил, %: -5 мм – 10,2; -5,0+3,0 мм – 12,5; -3,0+1,5 мм – 25,3; -1,5+1,0 мм – 33; -1,0 мм – 19.

В результате расчетов установлено, что количество углерода, присутствующего в шламе, на 25 % превышает необходимое на полное восстановление соединений железа, цинка, марганца, свинца до соответствующих металлов. В дальнейшем пробы шлама, равные по сухой массе, были усреднены и все исследования проведены со средней пробой. Насыпная масса средней пробы составила 1,04 т/м³.

Исследование температурных интервалов спекания и восстановления неокискованных шламов. Исследования по термообработке неокискованного шлама проводили на установке, включающей вертикальную электропечь с угольным нагревателем и трансформатором

Таблица – Химический анализ проб доменного шлама

№ пробы	Содержание, масс. %										
	Fe _{общ.}	Fe _{мет.}	Fe ₂ O ₃	FeO	C	S	P	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
1	31,45	0,097	6,36	37,71	14,72	0,465	0,053	9,78	2,48	5,21	2,14
2	32,33	0,089	6,52	38,80	14,30	0,592	0,058	9,82	2,54	5,28	2,18
3	37,46	0,120	8,45	43,95	12,85	0,301	0,070	9,35	2,34	5,20	1,92
4	34,87	0,210	7,22	41,48	14,15	0,315	0,084	8,76	2,20	5,26	1,91
Среднее	34,03	0,129	7,14	40,49	13,72	0,418	0,066	9,43	2,39	5,24	2,04

Продолжение Таблицы

№ пробы	Содержание, масс. %					Влажность, %	CaO SiO ₂	CaO+MgO SiO ₂ +Al ₂ O ₃
	MnO	Zn	Pb	Na ₂ O	K ₂ O			
1	0,916	5,34	0,084	0,261	0,372	11,2	0,533	0,752
2	1,016	5,49	0,098	0,418	0,392	11,7	0,538	0,760
3	0,961	3,46	0,052	0,160	0,260	11,4	0,556	0,761
4	0,924	3,37	0,054	0,336	0,285	11,3	0,600	0,818
Среднее	0,954	4,42	0,072	0,343	0,327	11,4	0,557	0,773

мощностью 40 КВА, систему регулирования подводимой мощности тиристорным регулятором, систему подачи и регулирования ($3 \cdot 10^{-6}$ м³/с) несущего газа (технический азот, содержащий 5 % кислорода), контроль температуры в рабочем пространстве печи термопарой ВР 5/20 и в слое обрабатываемого материала – термопарой ПП-1 с записью показаний термопар на многоканальном потенциометре КСП-4 с временной разверткой. Образец шлама массой 40 г загружали в алундовый тигель и помещали на графитовую подставку в изотермическую зону печи с погружением термопары ПП-1 в слой шлама (3 см) на половину его глубины по центру тигля. Рабочую зону сверху изолировали крышкой из пеношамота, имеющей отверстия для термопар, газоподводящей алундовой трубки и трубки выхода газа. Центральная термопара была незакрепленной и имела свободный ход по вертикали, что позволяло контролировать усадку материала в тигле по ходу термообработки. Уходящий газ отводили в систему вентиляции. Образующиеся возгоны собирались на внутренней поверхности крышки, алундовых чехлах термопар и газоподводящей трубке (в верхней части). Возгоны удаляли с частей аппаратуры по завершении каждого опыта. Контроль масс тигля, исходного и обработанного шлама после охлаждения печи до комнатной температуры в токе несущего газа проводили на автоматических весах ВЛК-500М с точностью 0,01 г. Точность измерения температуры составляла 5 °С.

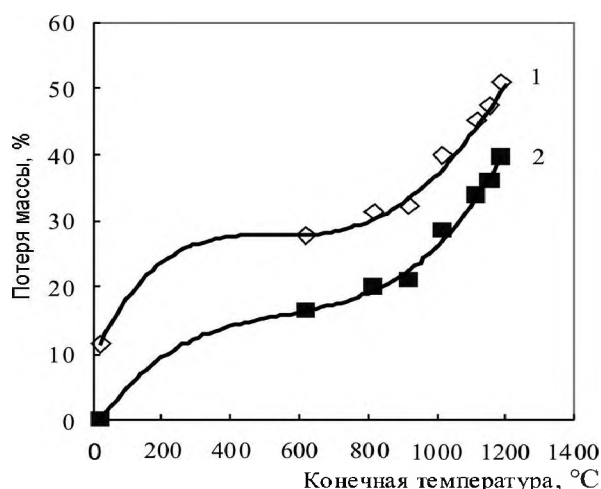


Рисунок 1 – Результаты восстановительного обжига исходного шлама: 1 – общие потери массы, 2 – потери массы (на сухую)

Температурный режим термообработки шлама выбирали из условий работы 40 м вращающейся печи с корректировкой производительности (100 тыс. т/год) в 2/3 для достижения равномерного нагревания (20 °С/мин) до заданной температуры (в интервале 600-1300 °С), необходимого для моделирования вельц-процесса [7]. Нагрев образцов заканчивали по достижении заданной температуры. В образцах шлама после охлаждения и взвешивания визуально определяли степень спекания и готовили пробы для химического анализа на содержания железа общего и металлического, цинка, серы и углерода. В некоторых опытах при температурах ниже точки спекания образец выдерживали при конечной температуре в течение 20 мин, что соответствовало интервалу завершения стадии восстановления.

Обсуждение результатов. Начало спекания образцов наблюдали при достижении температуры в слое 1250 °С, а оплавление – при 1300 °С. Поэтому предельной температурой термообработки неокускованного шлама выбрали 1200 °С. Изменения потерь массы (рисунок 1), состава образцов в зависимости от конечной температуры (рисунок 2) и длительности выдержки показали, что до температуры 600 °С из образца шлама удаляется влага и протекает восстановление оксида железа (Ш) до магнетита, о чем свидетельствуют значения потерь массы, повышение содержания общего железа и степени выгорания углерода (рисунок 3, кривая 2). С повышением температуры в интерва-

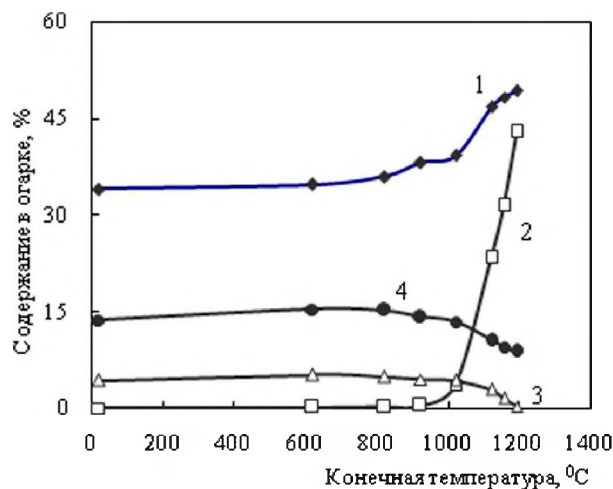


Рисунок 2 – Содержания в огарке: 1 – Fe_{общ}, 2 – Fe_{мет.}, 3 – Zn, 4 – C

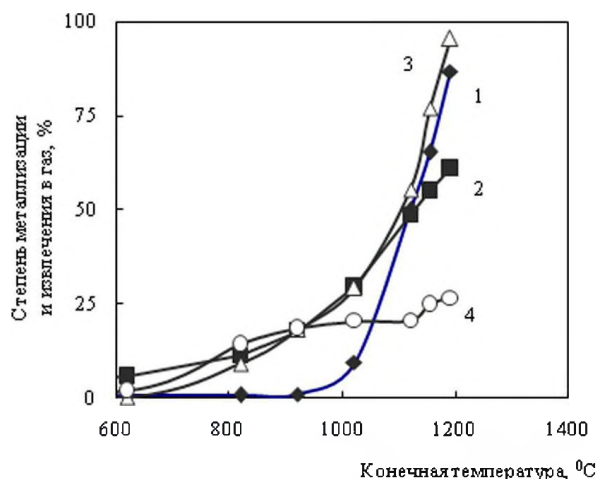


Рисунок 3 – Степень: 1 – металлзации железа, 2 – выгорания углерода; перехода в газ: 3 – цинка, 4 – серы

ле 600-900 °C наблюдается восстановление магнетита до оксида железа (II), а также восстановление сульфатов с выделением части серы в виде диоксида в газовую фазу.

В интервале 900-1200 °C происходит интенсивная металлзация образца с образованием металлического железа (рисунок 2, кривая 1) и удалением паров цинка в газовую фазу (кривая 3). В этом интервале наблюдается интенсивная усадка образца (около 1/3 объема). Выше 1100 °C степень удаления серы из образца увеличивается, по-видимому, вследствие взаимодействия сульфатов и сульфидов (кривая 4). Степени металлзации железа, удаления цинка, выгорания углерода и удаления серы к температуре 1200 °C достигают значений 87, 96, 61 и 27 % соответственно. Выдержка образцов при 1150 и 1200 °C повышает эти значения соответственно на 2,5, 2,7, 25 и 0,1 %. Общее содержание железа в восстановленном шламе при обработке в условиях равномерного нагревания со сравнительно высокой скоростью достигает 50 %.

Выводы. Исследованы химический состав и физико-химические свойства проб цинксоудержающего доменного шлама. Результаты термообработки цинксоудержающего неокискованного доменного шлама показали возможность достижения удовлетворительных показателей по металлзации и обесцинкованию материала. Определены температурные интервалы спекания и восстановления дисперсных шламов. Продукт термообработки доменного шлама может быть использован в шихте агломерации железных руд.

Полученные данные необходимы в дальнейшем для разработки технологии обесцинкования отходов доменного производства с получением кондиционных продуктов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Рубцов Г.К., Митюшин Ю.П. Использование шламов доменного производства // Экологические проблемы промышленных регионов: Матер. научно-технич. конф., Екатеринбург, 2001. – С. 52-54.
- 2 Степин Г.М., Мкртчян Г.С., Довлядов И.В. Проблемы цинка в доменном производстве России и пути их решения // Металлург. – 2001. – № 10. – С. 39-42.
- 3 West N.G. Recycling ferruginous wastes: practice and trends. // Iron and Steel International. – 1976. – № 6. – P. 173-185.
- 4 Trace F.B. The utilization of in-plant fines dusts within the iron and steel industry // Symposium on technology of reclamation. University of Birmingham, 1975. – P. 13-15.
- 5 Роменец В.А., Валавин В.С., Подгородецкий В.С. Поведение цинка и щелочных металлов в процессе жидкофазного восстановления // Непрерывные металлургические процессы. Руда, лом, металлопрокат: Матер. Всесоюзн. научно-технич. конф., Свердловск, 1989. – С. 51-52.
- 6 Супрун Ю.М. Утилизация продуктов очистки газов сталеплавильного производства за рубежом // Бюлл. ЦИИИ. Черная металлургия. – 1973. – № 3. – С. 11-18.
- 7 Штейнгарт Г.М., Шнайдер И.Ф., Чаптыков П.Г. О переработке доменных шламов Кузнецкого металлургического комбината // Цветные металлы. – 1974. – № 11. – С. 21-23.
- 8 Смирнов Л.А., Сорокин Ю.В., Снятиновская Н.М., Данилов Н.И., Еремин А.Ю. Переработка техногенных отходов. – Екатеринбург: ООО «УИПЦ», 2012. – 607 с.
- 9 Панишев Н.В., Тахавудинов Р.С., Бодяев Ю.А., Гибадуллин М.Ф., Дробный О.Ф. О рециклинге цинксоудержающих отходов на предприятиях черной металлургии // Экологические проблемы промышленных регионов: Матер. 7-й Всеросс. научно-практич. конф., Екатеринбург, 2006. – С. 136-137.
- 10 Блинкова Е.В., Елисеев Е.И. Гидрометаллургический ацетатный способ как альтернатива существующим способам обесцинкования доменных шламов // Наука и технология: Избранные труды российской школы «К 70-летию Г.П.Вяткина», М.: РАН. – 2005. – С. 432-440.

REFERENCES

- 1 Rubtsov G.K., Mityushin Yu.P. *Ispol'zovanie shlamov domennogo proizvodstva. Ehkologicheskie problemy promyshlennykh regionov. Mater. nauchno-tekhnich. Konf. Ekaterinburg. 2001. 52-54 (in Russ.).*

2 Stepin G.M., Mkrtchan G.S., Dovlyadov I.V. *Metal-lurg*, **2001**, 10, 39-42 (in Russ.).

3 West N.G. *Iron and Steel International*, 1976, 6, 173-185. (in Eng.)

4 Trace F.B. *The utilization of in-plant fines dusts within the iron and steel industry. Symposium on technology of reclamation. University of Birmingham*, **1975**, 13-15 (in Eng.).

5 Romenets V.A., Valavin V.S., Podgorodetskiy V.S. *Povedenie tsinka i shchelochnykh metallov v protsesse zhidkofaznogo vosstanovleniya. Nepreryvnye metallurgicheskie protsessy. Ruda, lom, metalloprokat: Mater. Vsesoyuznoj nauchno-tekhnich. konf., Sverdlovsk*. **1989**. 51-52 (in Russ.).

6 Suprun Yu.M. *Utilizatsiya produktov ochistki gazov staleplavil'nogo proizvodstva za rubezhom. Byull. CIIN Chernaya metallurgiya*, **1973**, 3, 11-18 (in Russ.).

7 Shtejngart G.M., Shnajder I.F., Chaptikov P.G. *Tsvetnye metally*, **1974**, 11. 21-23 (in Russ.).

8 Smirnov L.A., Sorokin Yu.V., Snyatinovskaya N.M., Danilov N.I., Eremin A.Yu. *Pererabotka tekhnogen-nykh otkhodov. Ekaterinburg: OOO«UIPC»*, **2012**. 607 (in Russ.).

9 Panishev N.V., Takhautdinov R.S., Bodyaev Yu.A., Gibadulin M.F., Drobnyj O.F. *O retsiklinge tsinksoderzhashchikh otkhodov na predpriyatiyakh chernoy metallurgii. Ehkologicheskie problemy promyshlennykh regionov: Mater. Sed'moj vs Rossijskoj nauch.-praktich. Konf. Ekaterinburg*. **2006**. 136-137 (in Russ.).

10 Blinkova E.V., Eliseev E.I. *Gidrometallurgicheskij atsetatnyj sposob kak al'ternativa sushchestvuyushchim sposobam obestinkovaniya domennykh shlamov. Nauka i tekhnologiya: Izbrannye trudy Rossijskoj shkoly «K 70-letiju G.P. Vyatkina», M.: RAN*, **2005**. 432-440 (in Russ.).

ТҮЙІНДЕМЕ

Мырышқұрамды домналық шламдар құрамындағы темір бойынша домналық балқытудың шикіқұрамына сәйкес. Алайда құрамындағы мырыш шламды пайдалануға мүмкіндік бермейді. Сол себептен бұл шламдар үйіндіге тегіліп, экологиялық ахуалды нашарлатады. Өтімді өнімдер алу үшін қалдықтарды кәдеге жарату технологиясын жасау бұл жұмыстың мақсаты болып табылады. Жұмыста үйіндіде жиналған мырышқұрамды шламдардың құрамы мен қасиеттерін зерттеу мәліметтері ұсынылған. Дисперсті шламдардың күйежентектелу және тотықсыздану температураларының аралығы анықталған. Шламда бар көміртегі темір, мырыш, марганец, қорғасын қоспаларын сәйкес металдарға дейін толық тотықсыздануына қажет мөлшерден 25 % артық екені белгілі болды. Температура 900-1200 °C аралығында сынаманың металдау процесі металдық темір түзілуімен және мырыш буының газ фазасына айналып шығуымен қарқынды түрде жүреді. 1200 °C температурасында темірдің металдануы – 87 %, мырышты айдау – 96 %, көміртегінің толық күйіп кетуі, күкірттің айдалуы – 27 % жетеді. Үлгілерді 1150 және 1200 °C температурасында ұстау жоғарыдағы көрсеткіштерді сәйкес 2,5; 2,7; 25 және 0,1 % жоғарылатады.

Түйін сөздер: домналық шламдар. физика-механикалық қасиеттер, термоөңдеу.

SUMMARY

Zinc-containing blast furnace sludges content of iron meet the charge for blast-furnace production. However, the presence of zinc restricts further recycling. For this reason, sludge directed to sludge dumps, which upsets the ecological situation in the regions. The purpose of the work was to obtain the data for the development of technologies for wastes recycling to release products that are suitable for further processing. The paper presents data on research of composition and properties of zinc-containing sludges accumulated in dumps. Temperature intervals of sintering and recovery disperse sludge were specified. It is established that the amount of carbon present in the slurry is 25 % higher than required for complete reduction of compounds of iron, zinc, manganese and lead up to the corresponding metals. In the range of 900-1200 °C, the metallization of pattern with an intensive formation of metallic iron, and removing the zinc vapor into the gas phase were taken place. The degree of metallization of iron at 1200 °C reaches 87 %, removal of zinc – 96 %, carbon burnout – 61 % and the sulfur removal – 27 %. Expose samples at 1150 and 1200 °C increases these values by 2,5, 2,7, 25 and 0,1 %.

Keywords: zinc-containing blast furnace sludge, physical-mechanical properties, heat treatment.

Поступила 05.08.2014

