

УДК 546.01

ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СОВМЕСТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЗАМАСЛЕННОЙ ПРОКАТНОЙ ОКАЛИНЫ И КРАСНОГО ШЛАМА*

Танутров И.Н., д.т.н., главный научный сотрудник лаборатории
гидрометаллургии (intan38@live.ru)

Свиридова М.Н., к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории
гидрометаллургии (marina-sviridova@list.ru)

Чесноков Ю.А., к.т.н., заведующий лабораторией пирометаллургии
черных металлов (garlics@list.ru)

Маришук Л.А., научный сотрудник лаборатории пирометаллургии
черных металлов (ferro@ural.ru)

Институт металлургии УрО РАН
(620016, Россия, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101)

Аннотация. Из анализа данных в области полезного использования красного шлама и замасленной прокатной окалины сформулировано новое направление утилизации: совместная переработка этих отходов с получением ликвидной продукции. На укрупненной лабораторной установке выполнено технологическое моделирование стадии совместной водной обработки смеси красного шлама и замасленной прокатной окалины. Определены выходы и составы продуктов. Партия промытого осадка направлена для исследований по получению железосодержащего сырья для последующей пирометаллургической переработки. При соотношении компонентов, равном 1:1, отношении твердого к жидкому, равном 4, температуре 95 °С и продолжительности 2 ч, переработано 6,3 кг смеси, получено 6,58 кг промытого осадка с влажностью 21,3 % и 12,6 дм³ конечного раствора. Определен удельный объем испарения воды, равный 31,3 дм³/ч на 1 м² поверхности пульпы. На основании анализов содержания железа в осадке и концентрации железа в конечном растворе показано, что железо практически полностью аккумулировано в осадке. Определены концентрации в продуктах обработки примесей: кремния, алюминия, фосфора, серы, оксида натрия и органики. По результатам разработана технологическая схема совместной переработки красного шлама и замасленной прокатной окалины и намечены пути использования продуктов процесса: осадка – на получение железа, фильтрата – на промышленную очистку, испаренной и промывочной воды – в оборот на выщелачивание. На примере кооперации предприятий Каменск-Уральского промышленного узла рассмотрена аппаратная схема процесса. Полученные данные целесообразно использовать для реализации технологии, в частности, для разработки технологического регламента на проектирование пилотной установки.

Ключевые слова: моделирование, замасленная прокатная окалина, красный шлам, совместная переработка, водное выщелачивание, схемы, технологическая, аппаратная.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-11-12-891-898

ВВЕДЕНИЕ

Красные шламы (КШ) – отходы переработки бокситов на глинозем и замасленная прокатная окалина (ЗПО) – отход прокатного производства являются одними из наиболее массовых техногенных материалов уральских заводов [1]. В полном объеме эти отходы не утилизируются, а накапливаются в шламовых хранилищах, что создает большую экологическую опасность и экономические проблемы.

В частности, масса складирования КШ Богословского и Уральского алюминиевых заводов по разным данным составляет от 100 до 300 млн т [2, 3]. Одна

из наиболее сложных задач в утилизации КШ из шламовых хранилищ заключается в высокой (не менее 50 %) влажности шлама. Многочисленными исследованиями установлено, что КШ может рассматриваться как комплексное сырье для извлечения железа [4 – 9]. В монографии [10] наиболее перспективной указана блочная технология, в том числе с магнитной сепарацией [11 – 21]. В других работах, например [22 – 34], пирометаллургические методы с получением чугуна (ферросилиция) и глиноземистых шлаков отмечаются как наиболее эффективные. Отличительной чертой пирометаллургических способов является их многостадийность. Кроме того, низкое содержание в шламе железа недостаточно для его эффективного прямого извлечения. При гидрометаллургии железо или не выделяется совсем или переводится в продукт недостаточно высокого качества.

* Авторы благодарны Потапову С.О., Лямкину С.А., Абдульманову Ю.А. за работу над проектом.

Работа выполнена при поддержке проекта Российского фонда фундаментальных исследований № 18-29-24143/19.

Что касается ЗПО, то этот отход – один из наиболее сложных для утилизации [35 – 39]. Трудность переработки заключается в присутствии остатков прокатной смазки. Часть масла находится в свободном состоянии и может быть удалена известными способами [40 – 47]. Другая часть (3 – 5 %) химически связана с поверхностью материала и может быть удалена лишь термической обработкой. При этом органическая составляющая выжигается с образованием газов и сажистого углерода или переводится в конденсат, состоящий из широкого спектра органических соединений [48].

Авторами разработан новый подход к утилизации упомянутых выше отходов. Известно [49], что окисленные органические соединения (например, жирные кислоты и их соли) переходят в водорастворимые соединения в присутствии щелочей. Поскольку в состав шламов щелочь входит в виде соды и гидроксида натрия, целесообразно использовать шламы для удаления остатков масла из окалины. Для оценки совместной переработки КШ и ЗПО экспериментально изучены физико-химические свойства техногенных отходов [48]. Использована дисперсная фракция окалины ОАО «Синарский трубный завод», полученная промывкой на центрифуге. Красный шламы ОАО «Уральский алюминиевый завод» отобран с боковых откосов хранилища. Получены сведения об элементном, фазовом и гранулометрическом составе обоих видов отходов, а также их удельной поверхности. Подтверждено, что основными компонентами КШ являются сложные гидроалюмосиликаты, кальцит и гематит, ЗПО – магнетит. Особенностью красного шлама является избыточная щелочность, замасленной окалины – присутствие нерастворимой органики. Оба вида отходов отличаются высокой дисперсностью.

Как показано [49, 50], массовое соотношение окалины и шлама в смеси должно быть таким, чтобы содержание железа в конечном продукте находилось в пределах 50 – 55 %, т. е. соответствовало требованиям к сырью доменной плавки. При этом наиболее эффективно проводить смешение компонентов в водном растворе при повышенной температуре. Такая обработка позволяет ускорить взаимодействие, сокращает продолжительность фильтрации и обеспечивает эффективность распределения компонентов в твердом остатке.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Целью исследования являлось моделирование совместной переработки КШ и ЗПО в технологической

цепочке, включающей выдержку водной пульпы смеси при нагревании и перемешивании, фильтрацию и промывку осадка. В задачи входило определение выходов и составов продуктов, контроль параметров (температуры, продолжительности, отношения твердого к жидкому), а также получение партии промытого осадка с целью исследований железосодержащего сырья для последующей пирометаллургической переработки.

Аппаратурная схема включала:

- эмалированный реактор объемом 4 дм³ с верхней мешалкой, установленный на спиральный электронагреватель;
- тиристорный блок электропитания нагревателя с блоком программирования электрического и температурного режимов;
- датчик температуры пульпы в реакторе (термопара хромель-алюмель), включенный в схему программатора;
- установку фильтрации пульпы под вакуумом, включающей колбу Бунзена, фарфоровую воронку, ресивер, вакуумный насос и вакуумметр;
- прибор для периодического измерения pH и температуры;
- посуду и приборы для контроля массы и объема исходных реагентов и продуктов.

В работе использовали образцы отходов (см. таблицу), изученных ранее [50]. Влажность КШ составляла 11,9 %, ЗПО – 16,3 %. В ЗПО содержание органики составляло 4,0 %. Воду для приготовления пульпы и промывки осадка на фильтре отбирали из сетевого водопровода. Для фильтрации применяли стандартные бумажные фильтры марки «белая лента».

Режим выщелачивания включал: температуру 95 ± 2 °С; отношение жидкого к твердому, равное 4; продолжительность 2 ч. Фильтрацию проводили при разрежении 80 кПа, промывку осадка – на фильтре объемом воды 80 % от исходного.

Порядок работы был следующим. Из КШ и ЗПО готовили навески массой по 350 г (по сухому). В реакторе по заданной температурной программе в течение 1 ч подогрели воду до температуры 95 °С, затем в реактор вводили последовательно навески КШ и ЗПО. В ходе обработки регулятор с целью сохранения постоянства условий обработки от цикла к циклу автоматически поддерживал скорость нагревания и заданную температуру, а объем жидкости в реакторе (2,8 дм³) периодически пополняли подогретой водой (всего 2,0 дм³ за цикл) с целью поддержания заданного отношения твердого к

Химический состав исследованных материалов, %

Chemical composition of the studied materials, %

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
ЗПО	71,3	1,0	1,51	–	–	–	–	–	–	0,51	0,25
КШ	30,0	–	8,60	13,9	10,3	1,01	4,27	3,82	0,27	0,87	1,04

жидкому. По окончании обработки пульпу направляли непосредственно на фильтрацию или на сгущение в течение суток с последующей раздельной фильтрацией осветленной и сгущенной части для сокращения продолжительности процесса. Осадок на фильтре промывали горячей водой объемом 2,0 – 2,2 дм³, промыводу с добавлением порции свежей воды использовали для выщелачивания в следующем цикле.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Всего было проведено девять последовательных циклов обработки. Переработано 6,3 кг смеси (на сухую массу) и получено 6,58 кг осадка со средней влажностью 21,3 %, 12,6 дм³ раствора и 2,0 дм³ промывной воды конечной стадии. Среднее содержание компонентов в осадке (на сухую массу) составляло, %: 54,4 Fe_{общ}; 4,76 SiO₂; 7,44 Al₂O₃; 0,43 P; 0,37 S; 1,38 Na₂O. Раствор после фильтрации содержал 1,0 – 1,3 мг/дм³ железа, 21 – 34 мг/дм³ оксида алюминия, 3,9 – 8,4 мг/дм³ оксида кремния, 0,9 – 1,2 мг/дм³ фосфат-иона, 2,7 – 3,6 г/дм³ сульфат-иона, 2,5 – 3,3 г/дм³ иона натрия, 0,2 – 0,3 г/дм³ органических ионов. Водородный показатель раствора (pH) равен 8 – 9. Это подтверждает данные авторов [50] о том, что окисленные органические соединения (например, жирные кислоты и их соли) переходят в водорастворимые соединения в присутствии щелочей. Удельный объем воды, испаренной за цикл «нагревание – термообработка» составил 31,3 дм³/ч на 1 м² поверхности пульпы в реакторе.

Результаты технологического моделирования позволяют предложить технологическую (рис. 1) и аппара-

турную (рис. 2) схемы совместного выщелачивания КШ и ЗПО. Отличительной особенностью технологической схемы является замкнутый цикл по воде с компенсацией потерь влаги с осадком и отработанным фильтратом. Таким образом, повышается эффективность использования растворителя.

Первичную обработку окалины предлагается проводить на месте ее получения, а вторичную (совместно с красным шламом) – на предприятии, перерабатывающем боксит. Технологическая схема включает операции:

- обработка замасленной окалины промышленной водой при отношении твердого к жидкому 1:(4 ÷ 5) и температуре 90 – 100 °С;
- отстаивание пульпы со сливом верхнего слоя масла и последующей активации пульпы;
- утилизация масла путем обезвоживания и фильтрации;
- обработка пульпы с выделением в центрифуге отмытой обезвоженной окалины;
- транспортировка окалины для совместной обработки с красным шламом;
- введение отмытой окалины в реактор с перемешиванием с красным шламом в отношении (по твердому) отмытая окалина: красный шлам, равном 1:(0,75 ÷ 1,00), из расчета получения в смеси содержания общего железа не менее 50 %;
- водное выщелачивание пульпы при отношении твердого к жидкому 1:(4 ÷ 5) и температуре 90 – 100 °С;
- фильтрация пульпы с выделением осадка (кека) и промывкой кека промышленной водой на фильтре;
- сушка кека (резервный вариант) с реализацией его в виде железорудного сырья (ЖРС): концентрата или

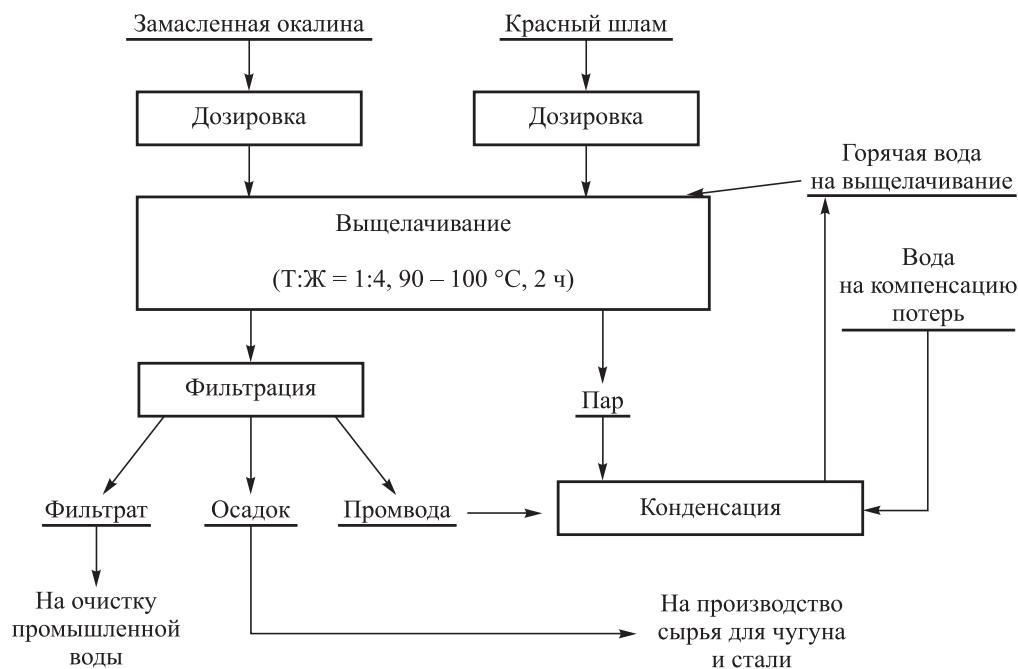


Рис. 1. Технологическая схема совместной переработки красного шлама и замасленной прокатной окалины

Fig. 1. Technological scheme of joint processing of red mud and oily rolling scale

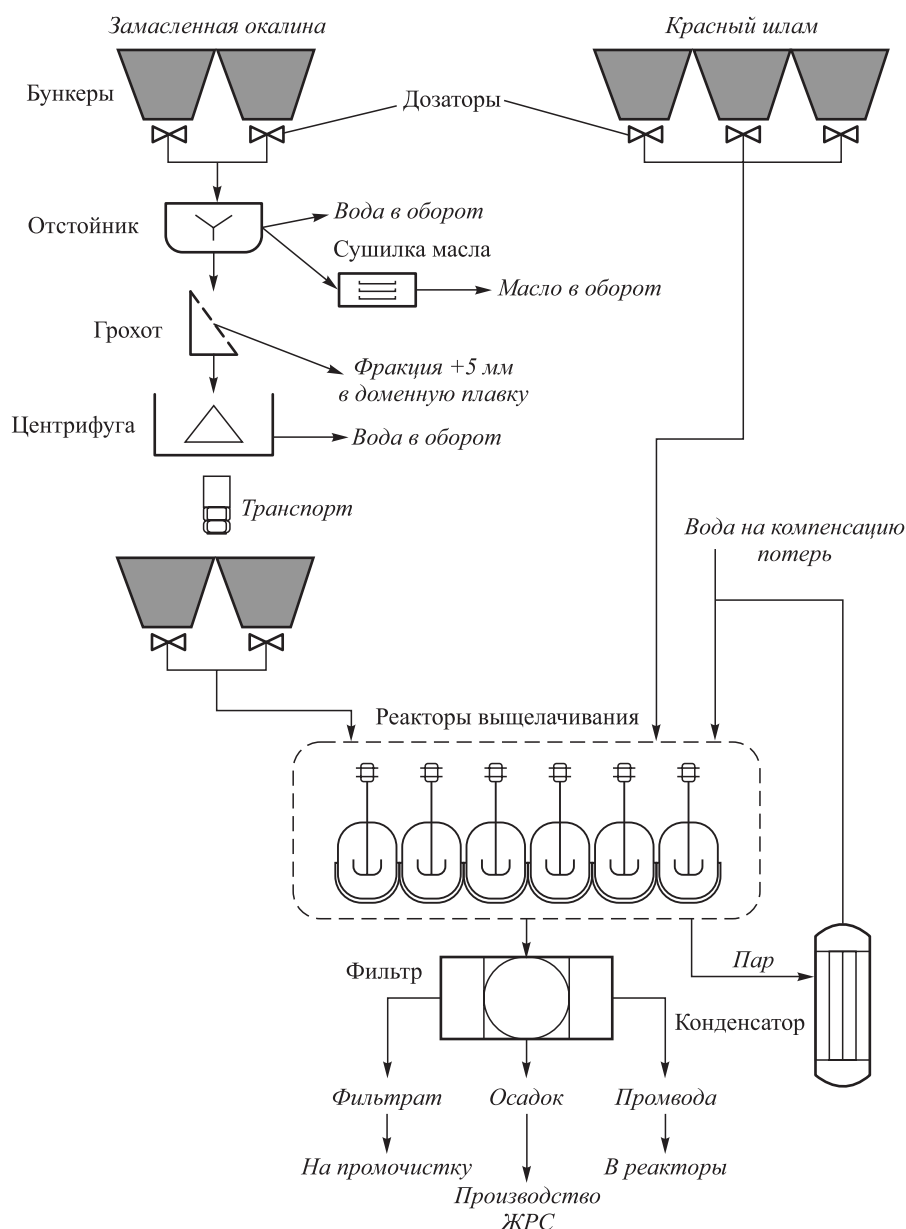


Рис. 2. Аппаратурная схема совместной переработки красного шлама и замасленной прокатной окалины

Fig. 2. Hardware diagram of joint processing of red mud and oily rolling scale

кека (основной вариант) для окомкования, брикетирования или агломерации.

Что касается аппаратурной схемы, то известны примеры утилизации ЗПО [47]. Целесообразно оценить предлагаемую технологию на примере Каменск-Уральского промышленного узла. Для ее реализации необходимо привлечь отходы текущей замасленной окалины Синарского трубного завода (~10 000 т/год) и Северского трубного завода (~7500 т/год), а также красный шлам Уральского алюминиевого завода (13 100 – 17 500 т/год). Общий объем перерабатываемого сырья составит 30 600 – 35 000 т/год.

При годовом фонде работы 7200 ч (300 сут.) суточный выход влажного кека составит от конечного продукта 120 – 140 т, часовой 5 – 6 т.

Для осуществления данного технологического процесса необходимы:

- На трубном заводе приемные бункеры под окалину (2 шт.), $V = 30 \text{ м}^3$ каждый; отстойник, $V = 100 \text{ м}^3$; сушилка масла; сборник отмытого масла, $V = 30 \text{ м}^3$; грохот для разделения отмытой окалины на сите с ячейками 5 мм; горизонтальная центрифуга; бункеры под обезвоженную окалину (2 шт.), $V = 30 \text{ м}^3$ каждый; транспортировка.

- На глиноземном производстве приемные бункеры под обезвоженную окалину (2 шт.), $V = 30 \text{ м}^3$ каждый; приемные бункеры под красный шлам (3 шт.), $V = 30 \text{ м}^3$ каждый; реакторы выщелачивания (6 – 7 шт.), $V = 1,4 \text{ м}^3$ каждый; вакуум-фильтр производительностью по кеку ~ 6 – 8 т/ч; барабанная сушилка производительностью

по кеку ~ 6 – 8 т/ч; окомкователь или брикетный пресс производительностью до 6 т/ч; обжиговая машина площадью обжига 18 – 25 м²; теплообменник-конденсатор; сетевая арматура.

Выводы

На укрупненной лабораторной установке выполнено технологическое моделирование стадии совместной водной обработки смеси красного шлама и замасленной прокатной окалины с задачами определения выходов и составов продуктов, формирования партии промытого осадка для исследований по получению окискованного железосодержащего сырья.

При соотношении компонентов, равном 1:1, отношении твердого к жидкому, равном 4, температуре 95 ± 2 °С и продолжительности 2 ч переработано 6,3 кг смеси (по сухому), получено 6,58 кг промытого осадка с влажностью 21,3 % и 12,6 дм³ конечного раствора. Определен удельный объем испарения воды, равный 31,3 дм³/ч на 1 м² поверхности пульпы в реакторе.

На основании анализов содержания железа в осадке (54,4 %) и концентрации железа в конечном растворе (1,1 – 1,3 мг/дм³) показано, что железо практически полностью аккумулировано в осадке. В продуктах обработки определены также концентрации примесей: кремния, алюминия, фосфора, серы, оксида натрия и органики.

По результатам моделирования разработана технологическая схема совместной переработки красного шлама и замасленной прокатной окалины в водной пульпе и намечены пути использования продуктов процесса: осадка – на получение железа, фильтрата – на промышленную очистку, испаренной воды и промывочной воды – в оборот на выщелачивание.

На примере кооперации предприятий Каменск-Уральского промышленного узла рассмотрены технологическая и аппаратурная схемы процесса.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Корнеев В.И., Сусс А.Г., Цеховой А.И. Красные шламы, свойства, складирование, применение. – М.: Металлургия, 1991. – 242 с.
2. Zhaobo L., Hongxu L. Metallurgical process for valuable elements recovery from red mud – A review // *Hydrometallurgy*. 2015. Vol. 155. P. 29 – 43.
3. Kaussen F., Friedrich B. Reductive smelting of red mud for iron recovery // *ChemieIngenieur. Technik*. 2015. Vol. 87. No. 11. P. 1535 – 1542.
4. Power G., Grafe M., Klauber C. Bauxite residue issues: I. Current management, disposal and storage practices // *Hydrometallurgy*. 2011. Vol. 108. No. 1 – 2. P. 33 – 45.
5. Klauber C., Grafe M., Power G. Bauxite residue issues: II. Options for residue utilization // *Hydrometallurgy*. 2011. Vol. 108. No. 1 – 2. P. 11 – 32.
6. Grafe M., Power G., Klauber C. Bauxite residue issues: III. Alkalinity and associated chemistry // *Hydrometallurgy*. 2011. Vol. 108. No. 1 – 2. P. 60 – 79.
7. Grafe M., Klauber C. Bauxite residue issues: IV. Old obstacles and new pathways for in situ residue bioremediation // *Hydrometallurgy*. 2011. Vol. 108. No. 1 – 2. P. 46 – 59.
8. Liu Y., Naidu R., Ming H. Red mud as an amendment for pollutants in solid and liquid phases // *Geoderma*. 2011. Vol. 163. No. 1 – 2. P. 1 – 12.
9. Liu Y., Naidu R. Hidden values in bauxite residue (red mud): Recovery of metals // *Waste Management*. 2014. Vol. 34. No. 12. P. 2662 – 2673.
10. Яценко С.П., Сабирзянов Н.А., Пасечник Л.А. и др. Гидро-металлургическая переработка шламов глиноземного производства // *Экология и промышленность России*. 2012. № 11. С. 10 – 13.
11. Roach G.I.D., Jamieson E., Pearson N., Yu A.B. Effect of particle characteristics on the solids density of Bayer mud slurries. – In book: *Light Metals*. – Minerals, Metals & Materials Society, 2001. P. 51 – 58.
12. Zhang P.X., Zhou X.L., Shangguan C.C. Recovering iron from red mud with high gradient magnetic separator // *Applied Mechanics and Materials*. 2014. Vol. 644 – 650. P. 5447 – 5450.
13. Fofana M., Kmet S., Jakabsky S. Treatment of red mud from alumina production by high-intensity magnetic separation // *Magnetic and Electrical Separation*. 1995. Vol. 6. No. 4. P. 243 – 251.
14. Li Y., Chen H., Wang J. Research on red mud treatment by a circulating superconducting magnetic separator // *Environmental Technology*. 2014. Vol. 35. No. 10. P. 243 – 249.
15. Chun T.J., Zhu D.Q., Pan J. Preparation of metallic iron powder from red mud by sodium salt roasting and magnetic separation // *Canadian Metallurgical Quarterly*. 2014. Vol. 53. No. 2. P. 183 – 189.
16. Li G.H., Liu M.X., Rao M.J. Stepwise extraction of valuable components from red mud based on reductive roasting with sodium salts // *Journal of Hazardous Materials*. 2014. Vol. 280. P. 774 – 780.
17. Liu W.C., Yang J.K., Xiao B. Application of Bayer red mud for iron recovery and building material production from aluminosilicate residues // *Journal of Hazardous Materials*. 2009. Vol. 161. No. 1. P. 474 – 478.
18. Liu W.C., Yang J.K., Xiao B. Recovering iron and preparing building material with residues from Bayer red mud // *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*. 2008. Vol. 18. No. 1. P. 187 – 192.
19. Liu Y.J., Zuo K.S., Yang G. Recovery of ferric oxide from Bayer red mud by reduction roasting-magnetic separation process // *Journal of Wuhan University of Technology Material Science Edition*. 2016. Vol. 31. No. 2. P. 404 – 407.
20. Li X.B., Xiao W., Liu W. Recovery of alumina and ferric oxide from Bayer red mud rich in iron by reduction sintering // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2009. Vol. 19. No. 5. P. 1342 – 1347.
21. Liu W., Zhang L. Experimental and simulative study on phase transformation in Bayer red mud soda-lime roasting system and recovery of Al, Na and Fe // *Minerals Engineering*. 2012. Vol. 39. P. 213 – 218.
22. Иванов А.И., Кожевников Г.Н., Ситдилов Ф.Г., Иванова Л.П. Комплексная переработка бокситов. – Екатеринбург: УрО РАН, 2003. – 180 с.
23. Леонтьев Л.И. Комплексная переработка железоглиноземистого сырья // *Ресурсы. Технологии. Экономика*. 2005. № 7. С. 10 – 14.
24. Зиновьев Д.В., Грудинский П.И., Дюбанов В.Г. и др. Пирометаллургические способы переработки красных шламов. Часть 1 // *Изв. вуз. Черная металлургия*. 2018. Т. 61. № 11. С. 843 – 858.
25. Li L.Y., Rutherford G.K. Effect of bauxite properties on the settling of red mud // *Int. Journal of Mineral Processing*. 1996. Vol. 48. No. 3 – 4. P. 169 – 182.
26. Грудинский П.И., Дюбанов В.Г., Зиновьев Д.В., Железный М.В. Исследование процессов твердофазного восстановления и роста зерен железа в красном шламе в присутствии солей щелочных металлов // *Металлы*. 2018. № 6. С. 1 – 8.
27. Ning G., Zhang B., Liu C. Large-scale consumption and zero waste recycling method of red mud in steel making process // *Minerals*. 2018. Vol. 8. No. 102. P. 1 – 16.

28. Чесноков Ю.А., Леонтьев Л.И., Шешуков О.Ю. и др. Пирометаллургическая переработка отходов алюминиевого производства // Вестник Магнитогорского государственного технического университета. 2013. № 3 (43). С. 19 – 22.
29. Леонтьев Л.И., Шешуков О.Ю., Кожевников Г.Н. и др. Пирометаллургическая схема комплексной переработки красных шламов с получением сырья для черной металлургии // Черная металлургия. Бюл. ин-та «Черметинформация». 2013. № 7 (1363). С. 71 – 73.
30. Panagiotis M., Angelopoulos, Balomenos E., Taxiarchou M. Thin-layer modeling and determination of effective moisture diffusivity and activation energy for drying of red mud from filter presses // Journal of Sustainable Metallurgy. 2016. Vol. 2. No. 4. P. 344 – 352.
31. Kaussen F., Sofras I.A., Friedrich B. Carbothermic reduction of red mud in an EAF and subsequent recovery of aluminium from the slag by pressure leaching in caustic solution // Bauxite Residue Valorisation and Best Practices, 5 – 7 October, Leven, Belgium, 2015. P. 185 – 190.
32. Kaben F.M., Friedrich B. Phase characterization and thermochemical simulation of (landfilled) bauxite residue («red mud») in different alkaline processes optimized for aluminum recovery // Hydrometallurgy. 2018. Vol. 176. P. 49 – 61.
33. Ercag E., Apak R. Furnace smelting and extractive metallurgy of red mud: Recovery of TiO_2 , Al_2O_3 and pig iron // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 1997. Vol. 70. No. 3. P. 241 – 246.
34. Mukhejee P.S., Bhoi B., Mishra C.R. etc. Production of pig iron from NALCO red mud by application of plasma smelting technology. – In book: Light Metals. TMS. 2012. P. 99 – 103.
35. Singh M., Bjorkman B. Swelling behaviour of cement-bonded briquettes // 3rd Int. Conference on Science and Technology of Ironmaking, 16 – 20 June, Dusseldorf, Germany, 2003. P. 359 – 364.
36. Zhou X., Nassaralla C.L. New process for recycling iron and zinc units from BOP dust // Ironmaking Conference Proceedings, 6 – 9 March, Pennsylvania, Pittsburgh, USA, 2000. P. 233 – 240.
37. Peters M., Schmale P. Oxygen cupola for recycling waste oxides from an integrated steel plant // 3rd Int. Conference on Science and Technology of Ironmaking, 16 – 20 June, Dusseldorf, Germany, 2003. P. 349 – 352.
38. Hansmann T., Frieden R., Monai J. New process for recycling steel-making wastes and pre-reduction of iron // MILLENNIUM STEEL. The leading review of advanced process technology world-wide. London. UK, 2001. P. 105 – 110.
39. Cartwright D., Clayton G. Recycling oily millscale and dust by injection into the EAF // Steel Times Int. 2000. Vol. 24. No. 2. P. 42 – 43.
40. Киряков С.И., Краснополянский С.Г., Маланичев Ю.А. и др. Создание установки утилизации мелкой замасленной окалины и очистки отработанного масла // Тр. Свердл. НИИ хим. машиностр. 1999. № 6. С. 70 – 76.
41. Добровольский И.П., Рымарев П.Н. Перспективная технология переработки шламов конвертерного производства стали и замасленной окалины // Вестник Челябинского ГУ. 2010. Вып. 4. С. 40 – 45.
42. Хайдуков В.П., Карпенко Е.В., Карпенко Р.А., Морозова Т.Г. К вопросу рециклинга замасленной окалины прокатных цехов // Вестн. ЛГТУ – ЛЭГИ. 2005. № 1. С. 6 – 10.
43. Корнеев В.П., Борзенков И.А., Дюбанов В.Г., Леонтьев Л.И. Рециклинг замасленной окалины с использованием микробной субстанции // Металлы. 2015. № 1. С. 8 – 13.
44. Гаврилова Т.О. Анализ методов переработки замасленных железосодержащих шламов // Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых. – М.: ИПКОН РАН, 2008. С. 257 – 260.
45. Курунов И.Ф., Петелин А.Л., Тихонов Д.Н., Ерохин С.Ф. Вдувание комбинированного топлива из маслоотходов и замасленной окалины в доменную печь // Металлург. 2004. № 7. С. 33 – 35.
46. Сомова Ю.В., Валеев В.Х. Переработка замасленных шламов донных отложений металлургического производства // Сталь. 2009. № 3. С. 86 – 87.
47. Remus M.A., Aguado M., Roudier L.D.S. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Iron and Steel Production. – Luxembourg: Publications office of the European Union, 2013. – 627 p.
48. Танутров И.Н., Свиридова М.Н. Направления совершенствования способов переработки техногенных отходов Уральского региона // Экология и промышленность России. 2015. Т. 19. № 8. С. 31 – 35.
49. Танутров И.Н., Свиридова М.Н., Савеня А.Н. Новая технология совместной переработки техногенных отходов // Изв. вуз. Цветная металлургия. 2013. № 1. С. 21 – 26.
50. Sviridova M.N., Tanutrov I.N., Lyamkin S.A. etc. Research to develop a promising technology for the joint disposal of man-made wastes // TECHNOGEN-2019: IV Congress “Fundamental Research and Applied Developing of Recycling and Utilization Processes of Technogenic Formations”. KnE Social Sciences, 2020. P. 1 – 8.

Поступила в редакцию 28 июня 2020 г.

После доработки 8 октября 2020 г.

Принята к публикации 1 декабря 2020 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2020. VOL. 63. NO. 11-12, pp. 891-898.

TECHNOLOGICAL MODELING OF JOINT LEACHING OF OILY ROLLING SCALE AND RED MUD

I.N. Tanutrov, M.N. Sviridova, Yu.A. Chesnokov, L.A. Marshuk

Institute of Metallurgy, UB RAS, Ekaterinburg, Russia

Abstract. From the analysis of data on beneficial use of red mud and oily mill scale, a new direction of recycling has been formulated: the joint processing of these wastes to produce liquid products. Technological modeling of the stage of joint water treatment of a mixture of red mud and oily mill scale was performed at an enlarged laboratory unit. The yields and compositions of the products were determined. A batch of washed sludge was sent for research on obtaining iron-containing raw materials for subsequent pyrometallurgical processing. With component ratio of 1:1, solid to liquid ratio of 4, temperature of 95 °C and duration of 2 hours, 6.3 kg of the mixture were processed, 6.58 kg of washed precipitate with a moisture content of 21.3 % and 12.6 dm³ of the final solution were obtained. The specific

volume of water evaporation was determined to be 31.3 dm³/h per 1 m² of pulp surface. Compositions of the precipitate iron (54.4 %) and the final solution (1.1 – 1.3 mg/dm³) were established, which indicates an almost complete accumulation of iron in the precipitate. Concentrations in the products of processing impurities were determined: silicon, aluminum, phosphorus, sulfur, sodium oxide and organics. According to the results, a technological scheme for the joint processing of red mud and oily mill scale was developed and ways of using the process products were outlined: sludge – for iron, filtrate – for industrial treatment, evaporated and wash water – for leaching. Using the example of cooperation between enterprises of the Kamensk-Uralsky Industrial Unit, the hardware process diagram is considered. It is advisable to use the data obtained to implement the technology, in particular, to develop technological regulations for the design of a pilot installation.

Keywords: modeling, oily rolling scale, red sludge, joint processing, water leaching, schemes, technological, hardware.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-11-12-891-898

REFERENCES

- Korneev V.I., Suss A.G., Tsekhover A.I. *Krasnye shlamy, svoystva, skladirovaniye, primeneniye* [Red Mud, Properties, Storage, Application]. Moscow: Metallurgiya, 1991, 242 p. (In Russ.).
- Zhaobo L., Hongxu L. Metallurgical process for valuable elements recovery from red mud – A review. *Hydrometallurgy*. 2015, vol. 155, pp. 29–43.
- Kaussen F., Friedrich B. Reductive smelting of red mud for iron recovery. *Chemie Ingenieur. Technik*. 2015, vol. 87, no. 11, pp. 1535–1542.
- Power G., Grafe M., Klauber C. Bauxite residue issues: I. Current management, disposal and storage practices. *Hydrometallurgy*. 2011, vol. 108, no. 1–2, pp. 33–45.
- Klauber C., Grafe M., Power G. Bauxite residue issues: II. Options for residue utilization. *Hydrometallurgy*. 2011, vol. 108, no. 1–2, pp. 11–32.
- Grafe M., Power G., Klauber C. Bauxite residue issues: III. Alkalinity and associated chemistry. *Hydrometallurgy*. 2011, vol. 108, no. 1–2, pp. 60–79.
- Grafe M., Klauber C. Bauxite residue issues: IV. Old obstacles and new pathways for in situ residue bioremediation. *Hydrometallurgy*. 2011, vol. 108, no. 1–2, pp. 46–59.
- Liu Y., Naidu R., Ming H. Red mud as an amendment for pollutants in solid and liquid phases. *Geoderma*. 2011, vol. 163, no. 1–2, pp. 1–12.
- Liu Y., Naidu R. Hidden values in bauxite residue (red mud): Recovery of metals. *Waste Management*. 2014, vol. 34, no. 12, pp. 2662–2673.
- Yatsenko S.P., Sabirzyanov N.A., Pasechnik L.A., Pyagai I.N., Skachkov V.M. Hydrometallurgical processing of sludge of alumina production. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*. 2012, no. 11, pp. 10–13. (In Russ.).
- Roach G.I.D., Jamieson E., Pearson N., Yu A.B. Effect of particle characteristics on the solids density of Bayer mud slurries. In: *Light Metals. TMS*, 2001, pp. 51–58.
- Zhang P.X., Zhou X.L., Shangguan C.C. Recovering iron from red mud with high gradient magnetic separator. *Applied Mechanics and Materials*. 2014, vol. 644–650, pp. 5447–5450.
- Fofana M., Kmet S., Jakabsky S. Treatment of red mud from alumina production by high-intensity magnetic separation. *Magnetic and Electrical Separation*. 1995, vol. 6, no. 4, pp. 243–251.
- Li Y., Chen H., Wang J. Research on red mud treatment by a circulating superconducting magnetic separator. *Environmental Technology*. 2014, vol. 35, no. 10, pp. 243–249.
- Chun T.J., Zhu D.Q., Pan J. Preparation of metallic iron powder from red mud by sodium salt roasting and magnetic separation. *Canadian Metallurgical Quarterly*. 2014, vol. 53, no. 2, pp. 183–189.
- Li G.H., Liu M.X., Rao M.J. Stepwise extraction of valuable components from red mud based on reductive roasting with sodium salts. *Journal of Hazardous Materials*. 2014, vol. 280, pp. 774–780.
- Liu W.C., Yang J.K., Xiao B. Application of Bayer red mud for iron recovery and building material production from aluminosilicate residues. *Journal of Hazardous Materials*. 2009, vol. 161, no. 1, pp. 474–478.
- Liu W.C., Yang J.K., Xiao B. Recovering iron and preparing building material with residues from Bayer red mud. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*. 2008, vol. 18, no. 1, pp. 187–192.
- Liu Y.J., Zuo K.S., Yang G. Recovery of ferric oxide from Bayer red mud by reduction roasting-magnetic separation process. *Journal of Wuhan University of Technology Material Science Edition*. 2016, vol. 31, no. 2, pp. 404–407.
- Li X.B., Xiao W., Liu W. Recovery of alumina and ferric oxide from Bayer red mud rich in iron by reduction sintering. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2009, vol. 19, no. 5, pp. 1342–1347.
- Liu W., Zhang L. Experimental and simulative study on phase transformation in Bayer red mud soda-lime roasting system and recovery of Al, Na and Fe. *Minerals Engineering*. 2012, vol. 39, pp. 213–218.
- Ivanov A.I., Kozhevnikov G.N., Sitdikov F.G., Ivanova L.P. *Kompleksnaya pererabotka boksitov* [Complex Bauxite Processing]. Ekaterinburg: UrO RAN, 2003, 180 p. (In Russ.).
- Leont'ev L.I. Complex processing of iron-aluminum raw materials. *Resursy. Tekhnologii. Ekonomika*. 2005, no. 7, pp. 10–14. (In Russ.).
- Zinoveev D.V., Grudinskii P.I., Dyubanov V.G., Kovalenko L.V., Leont'ev L.I. Global recycling experience of red mud – A review. Part I: Pyrometallurgical methods. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2018, vol. 61, no. 11, pp. 843–858. (In Russ.).
- Li L.Y., Rutherford G.K. Effect of bauxite properties on the settling of red mud. *Int. Journal of Mineral Processing*. 1996, vol. 48, no. 3–4, pp. 169–182.
- Grudinskii P.I., Dyubanov V.G., Zinoveev D.V., Zheleznyi M.V. Solid-phase reduction and iron grain growth in red mud in the presence of alkali metal salts. *Russian Metallurgy (Metall)*. 2018, vol. 2018, no. 11, pp. 1020–1026.
- Ning G., Zhang B., Liu C. Large-scale consumption and zero waste recycling method of red mud in steel making process. *Minerals*. 2018, vol. 8, no. 102, pp. 1–16.
- Chesnokov Yu.A., Leont'ev L.I., Sheshukov O.Yu., Dmitriev A.N., Vit'kina G.Yu., Marshuk L.A. Pyrometallurgical processing of aluminum waste. *Vestnik Magnitogorskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2013, no. 3(43), pp. 19–22. (In Russ.).
- Leont'ev L.I., Sheshukov O.Yu., Kozhevnikov G.N., Pan'kov V.A., Chesnokov Yu.A., Nekrasov I.V. Pyrometallurgical scheme of complex processing of red mud with obtaining raw materials for ferrous metallurgy. *Chernaya metallurgiya. Byul. in-ta "Chermetinformatsiya"*. 2013, no. 7(1363), pp. 71–73. (In Russ.).
- Panagiotis M., Angelopoulos, Balomenos E., Taxiarchou M. Thin-layer modeling and determination of effective moisture diffusivity and activation energy for drying of red mud from filter presses. *Journal of Sustainable Metallurgy*. 2016, vol. 2, no. 4, pp. 344–352.
- Kaussen F., Sofras I.A., Friedrich B. Carbothermic reduction of red mud in an EAF and subsequent recovery of aluminium from the slag by pressure leaching in caustic solution. *Bauxite Residue Valorisation and Best Practices, 5 – 7 October, Leven, Belgium, 2015*, pp. 185–190.
- Kaben F.M., Friedrich B. Phase characterization and thermochemical simulation of (landfilled) bauxite residue ("red mud") in different alkaline processes optimized for aluminum recovery. *Hydrometallurgy*. 2018, vol. 176, pp. 49–61.
- Ercag E., Apak R. Furnace smelting and extractive metallurgy of red mud: Recovery of TiO₂, Al₂O₃ and pig iron. *Journal of Chemical Technology and Biootechnology*. 1997, vol. 70, no. 3, pp. 241–246.
- Mukherjee P.S., Bhoi B., Mishra C.R. etc. Production of pig iron from NALCO red mud by application of plasma smelting technology. In: *Light Metals. TMS*, 2012, pp. 99–103.
- Singh M., Bjorkman V. Swelling behaviour of cement-bonded briquettes. *3rd Int. Conference on Science and Technology of Ironmaking, 16 – 20 June, Dusseldorf, Germany, 2003*, pp. 359–364.
- Zhou X., Nassaralla C.L. New process for recycling iron and zinc units from BOP dust. *Ironmaking Conference Proceedings, 6 – 9 March, Pennsylvania, Pittsburgh, USA, 2000*, pp. 233–240.
- Peters M., Schmolle P. Oxygen cupola for recycling waste oxides from an integrated steel plant. *3rd Int. Conference on Science and Technology of Ironmaking, 16 – 20 June, Dusseldorf, Germany, 2003*, pp. 349–352.
- Hansmann T., Frieden R., Monai J. New process for recycling steel-making wastes and pre-reduction of iron. *MILLENNIUM STEEL. The leading review of advanced process technology world-wide*. London, UK, 2001, pp. 105–110.
- Cartwright D., Clayton G. Recycling oily mill scale and dust by injection into the EAF. *Steel Times Int.* 2000, vol. 24, no. 2, pp. 42–43.
- Kiryakov S.I., Krasnopol'skii S.G., Malanichev Yu.A., Bragin V.B., Marchenko L.G., Murzin V.N., Orlov S.L. Creation of a plant for utilization of fine oily scale and purification of waste oil. In: *Tr. Sverdlsk. NII khim. mashinostr.* [Proceedings of Sverdlovsk Research

- Institute of Chemical Machine Building]. 1999, no. 6, pp. 70–76. (In Russ.).
41. Dobrovol'skii I.P., Rymarev P.N. Promising technology for processing sludge from converter production of steel and oily scale. *Vestnik Chelyabinskogo GU*. 2010, no. 4, pp. 40–45. (In Russ.).
 42. Khaidukov V.P., Karpenko E.V., Karpenko R.A., Morozova T.G. Recycling of oily scale of rolling mills. *Vestnik LGTU – LEGI*. 2005, no. 1, pp. 6–10. (In Russ.).
 43. Korneev V.P., Borzenkov I.A., Dyubanov V.G., Leont'ev L.I. Recycling of oiled scale with a microbial substance. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2015, vol. 2015, no. 1, pp. 6–11.
 44. Gavrilova T.O. Analysis of methods for processing oily iron-containing sludge. In: *Problemy osvoeniya nedr v XXI veke glazami molodykh* [Problems of Subsurface Development in the 21st Century through the Eyes of Young People]. Moscow: IPKON RAN, 2008, pp. 257–260. (In Russ.).
 45. Kurunov I.F., Petelin A.L., Tikhonov D.N., Erokhin S.F. Blast-furnace injection of a combination liquid fuel based on petroleum-based wastes and oil-bearing scale. *Metallurgist*. 2004, vol. 48, no. 7-8, pp. 311–316.
 46. Somova Yu.V., Valeev V.Kh. Processing of oily sludge from bottom sediments of metallurgical production. *Stal'*. 2009, no. 3, pp. 86–87. (In Russ.).
 47. Remus M.A., Aguado M., Roudier L.D.S. *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Iron and Steel Production*. Luxemburg: Publications office of the European Union, 2013, 627 p.
 48. Tanutrov I.N., Sviridova M.N. Directions of improving processing of technogenic waste from the Ural region. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*. 2015, vol. 19, no. 8, pp. 31–35. (In Russ.).
 49. Tanutrov I.N., Sviridova M.N., Kashin V.V., Savenya A.N. A new technology for coprocessing man-made wastes. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2013, vol. 54, no. 2, pp. 136–142.
 50. Sviridova M.N., Tanutrov I.N., Lyamkin S.A., Chesnokov Yu.A., Ovchinnikova L.A., Marshuk L.A. Research to develop a promising technology for the joint disposal of man-made wastes. In: *TECHNOGEN-2019: IV Congress "Fundamental Research and Applied Developing of Recycling and Utilization Processes of Technogenic Formations"*. *KnE Social Sciences*, 2020, pp. 1–8.
- Acknowledgements.** The authors are grateful to S.O. Potapov, S.A. Lyamkin, Yu.A. Abdulmanov for participation in the work.
- Funding.** The work was financially supported by the Russian Foundation for Basic Research Project No. 18-29-24143/19.
- Information about the authors:**
- I.N. Tanutrov**, Dr. Sci. (Eng.), Chief Researcher of the Laboratory of Hydrometallurgy (intan38@live.ru)
- M.N. Sviridova**, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the Laboratory of Hydrometallurgy (marina-sviridova@list.ru)
- Yu.A. Chesnokov**, Cand. Sci. (Eng.), Head of the Laboratory of Pyrometallurgy of Ferrous Metals (garlics@list.ru)
- L.A. Marshuk**, Research Associate of the Laboratory of Pyrometallurgy of Ferrous Metals (ferro@ural.ru)

Received June 28, 2020

Revised October 8, 2020

Accepted December 1, 2020