

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический  
университет имени К.И. Сатпаева

Институт металлургии и промышленной инженерии

Кафедра «Металлургия и обогащение полезных ископаемых»

Алдабергенова Сабина Самғатқызы

Изучение и определение комплексной переработки твердых отходов  
титаномагниевого производства

**МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ**

6M070900 – Металлургия

Алматы 2020



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный  
университет

овательский технический  
С.И. Сатпаева

Институт металлургии и промышленной инженерии

УДК 665.622.43.046.6-52 (043) На правах рукописи

Алдабергенова Сабина Самғатқызы

**МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ**

На соискание академической степени магистра

Название диссертации Изучение и определение комплексной  
переработки твердых отходов  
титаномагниевого производства  
Направление подготовки 6M070900 – Металлургия

Научный руководитель  
канд.техн.наук, сениор-лектор  
\_\_\_\_\_ Бошкаева Л.Т.  
«\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 г.

Рецензент  
канд.техн.наук, в.н.с.  
\_\_\_\_\_ Шаяхметова Р.А.  
«\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 г.

Нормоконтроль  
магистр техн.и технол., зав.лаб.  
\_\_\_\_\_ Таймасова А.Н.  
«\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 г.

**ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ**  
Заведующий кафедрой  
«Металлургия и обогащение  
полезных ископаемых»  
канд.техн.наук  
\_\_\_\_\_ Барменшинова М.Б.  
«\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 г.

Алматы 2020



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический  
университет имени К.И. Сатпаева

Институт металлургии и промышленной инженерии

Кафедра «Металлургия и обогащение полезных ископаемых»

6M070900 – Металлургия

**УТВЕРЖДАЮ**

Заведующий кафедрой  
«Металлургия и  
обогащение полезных  
ископаемых»  
канд.техн.наук  
\_\_\_\_\_ Барменшинова М.Б.  
«\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 г.

**ЗАДАНИЕ**

**на выполнение магистерской диссертации**

Магистранту Алдабергенова Сабина Самғатқызы  
Тема: «Изучение и определение комплексной переработки твердых  
отходов титаномагниевого  
производства»

Утверждена приказом ректора Университета № \_\_\_ от «\_\_\_» \_\_\_ 2018  
г. Срок сдачи законченной диссертации «30» июня 2020 г.

Исходные данные к магистерской диссертации: материалы практики,  
отчеты о научно-исследовательской работе, научно-техническая и  
патентно-информационная литература, расходные коэффициенты  
производства

Перечень подлежащих разработке в магистерской диссертации  
вопросов:

- а) теоретические основы процесса гидрометаллургической  
переработки хлоридных отходов;
- б) исследования процесса выщелачивания хлоридных отходов;
- в) технологические исследования;
- г) технико-экономическая эффективность разработки;
- д) приложения.

Перечень графического материала (с точным указанием  
обязательных чертежей): \_\_\_\_\_ 10



слайдов

Рекомендуемая основная литература: 1. Худайбергенов Т.Е. (учебное пособие). Титаномагниевое производство. Технология переработки промпродуктов и отходов. Алматы, ИПФ S & K, 1996 178 с.



**ГРАФИК**  
подготовки магистерской диссертации

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю	Примечание
Введение		
Аналитический обзор		
Теоретические исследования		
Технологические исследования		
Технико-экономическая эффективность разработки		
Заключение		

**Подписи**

консультантов и нормоконтролера на законченную магистерскую диссертацию с указанием относящихся к ним разделов диссертации

Наименования разделов	Консультанты, И.О.Ф. (уч.степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Технологическая часть	Бошкаева Л.Т., канд. техн. наук, сениор-лектор		
Экономическая часть	Бошкаева Л.Т., канд. техн. наук, сениор-лектор		
Нормоконтроле	Таймасова А.Н.,		

р	магистр техн. и технологии, зав. лаб.		
---	---	--	--

Научный руководитель \_\_\_\_\_ Бошкаева  
Л.Т.

Задание принял к исполнению обучающийся \_\_\_\_\_  
Алдабергенова С.С.

Дата «\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 г.



## АННОТАЦИЯ

Диссертация, состоящая из введения, 5 глав, заключения, списка использованных источников (40 наименований) представлена на 60 страницах компьютерного текста, 12 таблицах, 4 рисунках и приложениях.

Диссертационная работа посвящена изучению и определению возможности комплексной переработки твердых отходов титаномагниевого производства.

В работе сделан критический анализ литературных данных по образованию твердых хлоридных отходов титаномагниевого производства, в том числе отработанных расплавов, возгонов титанового хлоратора и магниевых электролизеров, шламов и др. Подробно описано состояние и перспективы развития титаномагниевого производства, а также вопросы переработки и утилизации указанных отходов. Оценены преимущества и недостатки известных разработок и испытанных на предприятиях способов переработки и утилизации твердых отходов.

Приведены результаты исследований по изучению составов и свойств твердых отходов Усть-Каменогорского титано-магниевого комбината, экспериментальных исследований отдельной и комплексной переработки отходов с применением гидрометаллургических процессов, а также результаты экспериментов по определению оптимальных параметров изучаемых процессов.

В работе также предложены принципиальная технологическая схема комплексной переработки твердых отходов титаномагниевого производства и технико-экономическая оценка предлагаемой технологии.



## АҢДАТПА

Диссертациялық жұмыс 5 бөлімнен, қорытындыдан, әдебиет көздерінің тізімінен, (40 дереккөз) құралған және 60 беттік компьютермен терілген мәтіннен, 12 кестеден, 4 суреттен және қосымшалардан тұрады.

Диссертациялық жұмыс титан-магний өндірісінің қаты қалдықтарын кешенді өңдеу мүмкіндігін анықтап және зерттеуге арналған.

Жұмыста титан-магний өндірісінің қатты хлорлы қалдықтарының түзілуі? Оның ішінде титан хлораторлары мен магний электролизерінің өңделген балқымалары, ұшқындары, шламдары және т.б. түзілу жолдарына әдеби шолу жасалған. Титан-магний өндірісінің қазіргі жай-күйі мен болашақта дамуы, сонымен қатар аталған қалдықтарды өңдеу сұрақтары жеткілікті қамтылған. Қатты қалдықтарды өңдеу мен жою бойынша ғылыми жасақтаулар және кәсіпорында сынақтан өткен әдістердің артықшылықтары мен кемшіліктері бағаланған.

Өскемен титан-магний комбинатының қатты қалдықтарының құрамы мен қасиеттерін зерттеу, гидрометаллургиялық процестерді қолдана отырып, қалдықтарды жекелей және кешенді өңдеудің бойынша экспериментальды зерттеудердің нәтижелері, сонымен бірге зерттелген процестердің тиімді параметрлерін анықтау бойынша тәжірибелік зерттеулердің нәтижелері келтірілген.

Жұмыста сондай ақ, титан-магний өндірісінің қатты қалдықтарын кешенді өңдеудің принципалдық технологиялық схемасы мен зерттелген технологияның техника-экономикалық бағасы ұсынылған.





## ANNOTATION

The dissertation, consisting of introduction, 5 chapters, conclusion, list of references (40 items) is presented on 60 pages of computer text, 12 tables, 4 figures and appendices.

The dissertation is devoted to the study and determination of the possibility of complex processing of solid waste from titanium-magnesium production.

A critical analysis of the literature data on the formation of solid chloride waste from titanium-magnesium production, including spent melts, sublimates of titanium chlorinator and magnesium electrolyzers, sludges, etc., is made in the paper. The state and prospects of development of titanium-magnesium production, as well as the processing and disposal of these waste, are described in detail. The advantages and disadvantages of the well-known developments and methods of processing and disposal of solid waste tested at enterprises have been evaluated.

The results of studies on the composition and properties of solid waste of the Ust-Kamenogorsk Titanium-Magnesium Combine, experimental studies of separate and integrated waste processing using hydrometallurgical processes, as well as experimental results to determine the optimal parameters of the studied processes are presented.

The work also proposed a flow chart of the integrated processing of solid waste from titanium-magnesium production and a feasibility study of the proposed technology.



## ВВЕДЕНИЕ

**Состояние научно-технической проблемы.** В хлорной технологии получения металлического титана и магния из природного сырья (ильменитового, рутилового концентратов, карналлита и др.) или промпродуктов (готовых титановых шлаков, синтетического рутила, искусственного карналлита) образуются такие твердые промышленные отходы, как отработанные расплавы титанового хлоратора (ОРТХ) и магниевых электролизеров (ОРМЭ), возгоны, шламы, которые относятся к II-IV классам опасности[1]. В них содержатся, в основном, хлориды, оксиды и оксихлориды легких (в том числе щелочных и щелочноземельных) и редких металлов. В титаномагниевого производстве эти отходы не перерабатываются - отработанные расплавы и возгоны закапываются в землю (могильники), а шламы собираются в шламонакопителях, занимая огромную площадь. К примеру, на АО "Усть-Каменогорский титаномагний комбинат" (далее - УК ТМК) ежегодно образуется до 76 тыс. т отработанных расплавов, возгонов и других твердых хлоридных отходов. С момента эксплуатации комбината построены 3 шламонакопителя с общей площадью около 20 га, где накоплено более 1,5 млн. т шламов[2].

Все вышеперечисленные отходы представляют определенную опасность в окружающую среду. К примеру, отработанные расплавы титановых хлораторов и магниевых электролизеров состоят в основном из водорастворимых хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов[2]. При размыве их дождем, все растворимые хлориды переходят через почву в подземные воды, увеличивая концентрацию этих хлоридов в почве и воде, что в итоге приводит к экологической катастрофе, связанной с образованием кислых вод, эрозии почв и т.д.). Шламы и возгоны предварительно орошаются с известковым молоком и сливаются в шламонакопители в мелкодисперсном виде, в их составе имеются в основном оксиды металлов. В результате миграции веществ из состава шламов происходит загрязнение почвы, грунтовых и поверхностных вод, а также выделение промышленной пыли в атмосферу при их высыхании[2].

В связи с этим, переработка и утилизация твердых отходов титаномагниевого производства с получением из них товарных продуктов является актуальной. В рамках данной диссертационной работы выполнены ряд исследований по определению возможности комплексной переработки этих отходов.

**Целью диссертационной работы** является изучение и определение возможных способов комплексной переработки твердых отходов титаномагниевого производства с получением



тованных продуктов.

**Объектом исследования** являются твердые отходы титаномагниевого производства, в том числе ОРТХ, ОРМЭ, возгоны и шламы.

**Предметом исследования** является составы и свойства твердых отходов, гидрометаллургическая переработка (выщелачивание, нейтрализация, электролиз) твердых отходов, поведение компонентов твердых отходов при гидрометаллургической переработке, оптимальные параметры процессов, состав получаемых продуктов.

**Задачи исследования:**

- изучение составов и свойств твердых отходов;
- изучение процессов гидрометаллургической переработки твердых отходов;
- определение возможных путей комплексной переработки твердых отходов, возможных механизмов и оптимальных параметров используемых процессов;
- изучение составов полученных продуктов.

**Научная новизна работы:**

- изучена возможность отдельной и комплексной переработки твердых отходов титаномагниевого производства гидро- и электрометаллургическими способами, установлено, что выщелачивание, гидролитическая очистка, осаждение и мембранный электролиз – с помощью указанных процессов имеется возможность получить из смеси хлоридных отходов раствор щелочей, хлор-газ, а также соду и поташ;

- изучен механизм поведения компонентов хлоридных отходов при их гидрометаллургической переработке, при этом установлено, что при выщелачивании в нерастворимый осадок переходят оксиды титана и циркония, в дальнейшей гидролитической очистке раствора двухвалентное железо окисляясь до трехвалентного переходит в осадок, вместе с ним и хром, марганец, магний, алюминий, цирконий переходят в гидратный осадок, в результате в очищенном растворе остаются смесь хлоридов щелочных металлов, при их разделении можно получить соду и поташ;

- определены оптимальные параметры процессов гидро- и электрометаллургической переработки, при этом установлены следующие оптимальные параметры: температура процесса выщелачивания 25-30 °С, продолжительность 1 час, Т:Ж=1:3÷4; при гидролитической очистке рН=12, сумма хлоридов в очищаемом растворе должно быть 350 г/л; при электролизе сила тока 2-5 А, напряжение на ванне 5-6,2 В, температура электролита не выше 60-70 °С;



- предложена принципиальная технологическая схема комплексной переработки твердых отходов титаномагниевого производства с помощью гидро- и электрометаллургических способов.

**Актуальность работы** заключается в том, что при использовании хлорной технологии для переработки титанового и магниевого сырья ежегодно накапливаются огромные количества твердых отходов, которые не утилизируются до настоящего времени. Разработка технологии их переработки с извлечением из них товарных продуктов позволило бы улучшить экологическую ситуацию региона, обеспечить рациональное использование сырья, а также организовать дополнительное производство, выпускающее новые виды продукции в рамках титаномагневых производств. В связи с этим изучение и определение возможных способов комплексной переработки твердых отходов титаномагниевого производства является актуальным[1].

**Методологическая основа исследований.** Теоретические и экспериментальные исследования физико-химических закономерностей процессов переработки твердых отходов выполнены с использованием полученных результатов анализов патентно-информационных источников, рентгенофазового, химического, минералогического, технологического видов исследований.

**Практическая база.** Исследования по данной диссертационной работе выполнены в лаборатории кафедры «Металлургия и обогащение полезных ископаемых» НАО КАЗНИТУ им. К.И. Сатпаева, также в лабораториях Института геологических наук имени К.И. Сатпаева и РГП «НЦ КПМС РК».

**Обоснование необходимости выполнения исследований.** В связи с постепенным ухудшением качества природного сырья количество промышленных отходов при их переработке будут расти. Проведение исследований для разработки новой технологии по переработке и утилизации твердых отходов титаномагниевого производства позволяет уменьшить нагрузку в экологию, а также организовать производство дополнительных продукции в составе существующих предприятий и обеспечить рациональное использование природного сырья.

**Публикаций.** По материалам диссертационной работы опубликованы 2 труда, в том числе 1 доклад на конференции и 1 статья в журнале.

**Объем и структура диссертации.** Диссертация, состоящая из введения, 5 глав, заключения, списка использованных источников (40 наименований) представлена на 60 страницах компьютерного текста, 20 таблицах, 40 рисунках и приложениях.





## 1 Анализ литературных источников

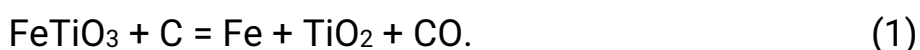
### 1.1 Характеристика титаномагниевого производства: сырье и материалы, технология производства титана и магния хлорным способом

Практически во всех титаномагниевого производствах применяется хлорная технология для производства металлического титана (губчатого) и магния. В хлорной технологии титана имеются следующие основные процессы: руднотермическая плавка ильменитового концентрата, хлорирование титанового шлака, магниетермическое восстановление тетрахлорида титана и вакуумно-дистилляционная очистка губчатого титана. Металлический магний в производственном масштабе получают электролизом расплавов, в основном из обезвоженного карналлита, и реже из искусственного карналлита хлор-магиевым электролизом. Поскольку при производстве титана на стадии магниетермического восстановления в качестве восстановителя используется металлический магний и, наоборот, для производства металлического магния хлор-магиевым способом можно использовать хлорид магния, выделяющееся при магниетермическом восстановлении тетрахлорида титана, эти два производства – производства титана и магния располагаются в составе одного предприятия, поэтому данное производство называется титаномагниевым [1].

В природе титан встречается в оксидной форме (в виде  $TiO_2$ ). Месторождения титановых руд бывают россыпными (используются в производстве как основной вид сырья) и коренными (реже используются в производстве). В составе этих руд кроме минералов титана (в виде ильменита, рутила, лейкоксена и др.) встречаются минералы железа (титаномагнетиты), циркония (циркон), тантала, ниобия, РЗМ и др. ценных металлов[2]. Добытые из недр земли титансодержащие руды сначала обогащают гравитационным методом и магнитной сепарацией. В результате получают отдельные концентраты титана (рутиловые, ильменитовые и др.), циркония, железо и др. В составе рутиловых концентратов содержание  $TiO_2$  доходит до 95%, а в составе ильменитового, лейкоксенового концентратов содержание  $TiO_2$  несколько ниже в порядке 40-66%, а в титаномагнетитах от 3 до 50 %. Рутиловые (богатые по  $TiO_2$  сырье) концентраты практически истощены, поэтому производства титана в основном базируется на ильменитовых концентратах (часто среднего и низкого качества, где содержание примесей больше, чем содержание  $TiO_2$ ). Таким образом, сырьем для производства металлического (губчатого) титана служат природные ильменитовые, рутиловые, лейкоксеновые концентраты, а также полупродукты –



титановые шлаки или синтетический рутил, полученные при обогащении природных руд. Обычно, для получения металлического титана сначала проводят химическое обогащение концентратов пирометаллургическим способом при высоких температурах (обжиг, плавка или плавка с предварительным обжигом). При пирометаллургическом вскрытии концентратов в ходе восстановительных реакций оксиды железа восстанавливаются до металла и в виде отдельной (металлической) фазы выделяется от титанового шлака, состоящего в основном из  $TiO_2$ . Общую реакцию восстановления ильменита можно представить следующим образом:



В ходе восстановительных процессов примесные компоненты концентрата могут переходить в шлак в виде сложных соединений – тагировита  $n[(Ti,Mg,Fe)O \cdot TiO_2] \cdot m[(Ti,Fe,Al)_2O_3]$  и аносовита  $n[(Ti,Mg,Fe)O \cdot 2TiO_2] \cdot m[(Ti,Fe,Al)_2O_3 \cdot TiO_2] \cdot TiO_2$ , образующихся в результате восстановления диоксида титана до низших оксидов. В результате этого титановых шлаках содержание  $TiO_2$  доходит всего до 75-85 %, остальная часть состоит из примесей – оксидов железа, алюминия, кремния, ванадия и др. температура плавления таких шлаков  $1650^\circ C$ , плотность  $4,3 \text{ т/м}^3$ , насыпная масса  $2,6-2,8 \text{ т/м}^3$ , твердость по Моосу 4-5. Его качества должны соответствовать требованиям СТ АО 00202028-120 «Шлак титановый» или ТУ (спецификациям) фирм-потребителей [3]. Кроме титанового шлака в данном процессе образуются чугуны (лигатура на основе железа, содержит также углерод, марганец, ванадия, кремния, серу, фосфора и др. компонентов), пыль рукавных фильтров (состоящий в основном из  $TiO_2$ ,  $FeO$ ,  $SiO_2$ ) и газы (из  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $NO_2$ , аэрозоли).

Титановый шлак является основным сырьем цеха хлорирования. Для хлорирования также используются хлор-газ, пековый и нефтяной коксы. После дробления и измельчения до 0,074 мм титановый шлак подвергают магнитной сепарации для выделения магнитной части. Немagnetную часть хлорируют в шахтных или солевых хлораторах при  $700-900^\circ C$ , при этом протекает следующая реакция:



В качестве хлор-газа используют хлорсодержащий газ (с содержанием хлора до 65-70 %), выделяемый из магниевых электролизеров. Для поддержания оптимального состава расплава в хлораторах частично используют ОРМЭ (содержащий 50-80 %  $KCl$ , 5-10 %  $NaCl$ , 8-10 %  $CaCl_2$ , 4-5 %  $MgCl_2$  с расходом 200 кг на 1 т  $TiCl_4$ ),





образующееся при электролизе магния. Вместе с диоксидом титана часть примесных компонентов титанового шлака также хлорируются и переходят в состав технического тетрахлорида титана. В результате хлорирования образуется парогазовая смесь (ПГС), который содержит тетрахлорид титана и хлориды примесных металлов ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{VOCl}_3$ ,  $\text{COCl}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ ). ПГС направляется на конденсацию для выделения жидкого технического тетрахлорида титана других отвальных продуктов: отработанный расплав хлораторов (или плав); возгоны (состоящий в основном из  $\text{TiO}_2$  – до 15-30 %, Fe – 4,5-4,9%, Al - 4,6-6,5 %, C - 0,5-2 %) и газы. Технический тетрахлорид титана (содержащий в основном хлориды кремния, алюминия, железа, оксихлориды ванадия) подвергается очистке ректификационным способом. Очистка технического тетрахлорида титана имеет важное значения, так как чистота и механические качества получаемого губчатого титана зависит в основном от чистоты тетрахлорида титана и магния-восстановителя (на 1 т титановой губки расходуется 2,5-4 т  $\text{TiCl}_4$  и 1 т металлического магния). После очистки получают чистый тетрахлорид титана, содержащий до 99,97%  $\text{TiCl}_4$ , а также кубовые остатки, дистиллят и др. отходы [3].

Чистый тетрахлорид титана поступает в отделение восстановления для восстановления магнием в ретортах при 800-900 °С. Данный процесс описывается по реакции:



Полученный губчатый титан после вакуумной очистки при 1000 °С является товарным продуктом, а хлорид магния направляется к электролизу магния хлор-магниевым способом.

Таким образом, операций в технологической цепочке производства титана хлорным методом являются очень энергоемким и дорогостоящим, но в силу того, что чистота полученного титана влияет на его механические свойства, необходимо использовать процессы, позволяющие получить наиболее чистый титан из природного его сырья.

Производство магния основана на электролитическом способе в расплавленных средах. Электролитом служит расплав карналлита с добавкой некоторых хлоридов и фторидов металлов для улучшения свойств электролита и технико-экономических показателей процесса. Электролиз магния может быть по карналлитовой схеме и хлор-магниевой схеме. Последнее основана на получения магния из его хлоридов, образующихся на производстве титана. Для электролиза магния по карналлитовой схеме используется обезвоженный природный карналлит. Для использования в качестве электролита





природный карналлит  $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$  подвергают к обезвоживанию в двух стадиях: 1- в трубчатых печах или в печах КС нагревая карналлит до температуры 160-200 °С; 2- в хлораторах при температуре 550-600 °С. На первой стадии выводится из состава карналлита механически связанная вода, а на второй – химически связанная вода [4]. Полученный карналлит, содержащий, %: 47-52  $MgCl_2$ ; 40-46  $KCl$ ; 5-8  $NaCl$ , поступает в электролиз. Процесс электролиза ведут при температуре 650-660 °С. Анодом служат графитовые пластины, а катодом – стальные пластины. Для того чтобы выделяемый на катоде магний обратно не взаимодействовал с выделяемым на аноде хлор-газом, на ванне устанавливают диафрагму – специальную разделительную перегородку. Выделяемые на катоде корольки магния всплывают на поверхность электролита, поскольку плотность последнего несколько выше, чем плотность металлического магния. С помощью вакуум-ковша собирают магний-сырей и подвергают очистке. Часть хлор-газа используется в процессе хлорирования титанового шлака, часть – для обезвоживания карналлита в хлораторе. В процессе электролиза выделяются ОРМЭ и шламы в качестве отходов производства [4].

## 1.2 Пути образования отходов в титаномагниевом производстве

В тенденциях ухудшения качества природного сырья в производствах титана и магния образуются множество отходов, содержащихся хлориды, оксихлориды основных и примесных металлов. Это расплавы, возгоны, газы, шламы и сточные воды, которые оказывают вредное воздействие на окружающую среду.

Начиная с первой стадии производства титана – руднотермической плавке ильменитовых концентратов образуется пыле-газовая смесь в количестве 100 кг на 1 т губчатого титана. В нем содержится, %: 20-40  $TiO_2$ ; 30-60  $Fe_2O_3$ ; 6-7  $SiO_2$ ; 4-5  $Cr_2O_3$ ; 2-3  $MgO+CaO$ ; 1-2  $Al_2O_3$ ; 0,2-0,3  $V_2O_5$ ; также оксиды  $Pb$ ,  $Zn$ ,  $Cd$ ,  $As$ ,  $Ge$ ,  $Sa$  и продукты распада  $Th$ . Эти пыли собираются в рукавных фильтрах и скрубберах. Часть этой пыли окомковывают и повторно загружают в руднотермическую печь, часть вывозят на станцию нейтрализации [4,5].

Далее при хлорировании титановых шлаков образуются до 1,2 т солевых расплавов и возгонов, которые содержат  $KCl$ ,  $NaCl$ ,  $FeCl_3$ ,  $MnCl_2$ ,  $CrCl_3$ ,  $TiCl_4$ ,  $AlCl_3$ ,  $ScCl_3$  и другие хлориды. На 1 т  $TiCl_4$  образуются возгоны в количестве 140-300 кг. Во многих титаномагниевых заводах солевые расплавы и возгоны сливают в воду, и образующуюся при этом пульпу сбрасывают в стоки. В этих стоках



имеются также пульпа, образующиеся после очистки газочистных сооружений магниевого производства и орошения с известковым молоком (содержащие  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ ,  $\text{CaO}$  и др.). В некоторых заводах их закапывают в могильниках в твердом виде [3,4].

При электролитическом получении магния образуются следующие отходы:

- на стадии обезвоживания карналлита – шламы, пыли хлораторов и отстойников;

- на стадии электролиза магния – отработанный электролит и возгоны электролизеров;

- на стадий рафинирования магния-сырца – шламы, которые имеют в своем составе металлический магний.

Отработанный электролит (ОРМЭ) в зависимости от состава исходного электролита может быть нескольких видов, например, отработанный расплав хлоркалиевого электролита (ОХКЭ), отработанный расплав хлормагниевого электролита (ОХМЭ). В составе ОРМЭ содержится, %: 5-7  $\text{MgCl}_2$ ; до 0,2  $\text{MgO}$ ; 72-80  $\text{KCl}$ ; 10-15  $\text{NaCl}$ ; 1-2  $\text{CaCl}_2$ . Шламо-электролитная смесь содержит, %: 5-7  $\text{MgCl}_2$ ; 0,8-1  $\text{MgO}$ ; 40-50  $\text{KCl}$ ; 15-20  $\text{NaCl}$ ; 2-3  $\text{CaCl}_2$ , 4-5  $\text{Mg}$ . Шламы, образующиеся при обезвоживании карналлита содержат, %: 25-35  $\text{MgCl}_2$ ; 20-28  $\text{MgO}$ ; 25-30  $\text{KCl}$ ; 3-5  $\text{NaCl}$ ; 0,2  $\text{CaCl}_2$ . В возгонах электролиза содержится, %: 15-25  $\text{MgCl}_2$ ; 1-2  $\text{MgO}$ ; 30-40  $\text{KCl}$ ; 15-25  $\text{NaCl}$ ; до 0,44-5  $\text{Mg}$ . В шламах рафинирования магния-сырца содержится, %: 15-20  $\text{MgCl}_2$ ; 30-33  $\text{MgO}$ ; 15-20  $\text{KCl}$ ; 5-7  $\text{NaCl}$ ; 2-5  $\text{CaCl}_2$ ; 20-25  $\text{Mg}$ . Шламо-электролитная смесь содержит, %: 5-7  $\text{MgCl}_2$ ; до 0,2  $\text{MgO}$ ; 72-80  $\text{KCl}$ ; 10-15  $\text{NaCl}$ ; 1-2  $\text{CaCl}_2$ .

Среди указанных отходов часть ОРМЭ и шламов электролизной ванны после охлаждения дробят до 60 мм и упаковывают в специальные мешки для дальнейшего использования в качестве минерализатора буровых растворов. Часть ОРМЭ используют в качестве флюсов при хлорировании титановых шлаков. Основную массу ОРМЭ и шламов электролизной ванны также закапывают в твердом виде в могильниках [6].

Кроме указанных отходов, в титаномагниевом производстве образуются отработанный расплав ванадиевых хлораторов, возгоны хлораторов и другие твердые отходы. В количественном виде уровень образования этих отходов можно увидеть из следующих данных: ОРТХ – 30 тыс т.; ОРВХ – 3 тыс. т; ОХКЭ – 30 тыс.т; ОХМЭ – 6 тыс. т; ШКХ – 2 тыс т; возгоны электролизных ванн и хлораторов – по 0,5 тыс. т., возгоны конденсации тетрахлорида титана – 4 тыс. т. В таблице 1 приведены объемы твердых хлоридных отходов трех титаномагниевых заводов в течении 1980-2000 гг.[4,5,7].

Таблица 1 – Объемы образования твердых хлоридных отходов в титаномагниевого заводов

Название предприятия	Объемы отходов, тыс. т				
	1980 г.	1985 г.	1990 г.	1995 г.	2000 г.
Усть-Каменогорский ТМК	156	205	225	272	278
Березниковский ТМК	243	350	365	400	422
Запорожский ТМК	140	110	82	87	90

Из таблицы 1 видно, что в годы работы Усть-Каменогорского и Березниковского титаномагниевого комбинатов на полную мощность уровень образования отходов была высокой в зависимости от производительности комбинатов. Рост объема отходов в период 1980-2000 гг. связана с тенденцией ухудшения качества перерабатываемого природного сырья. По сравнению с УК ТМК и БТМК в Запорожском комбинате была снижена объемы отходов. Это связано с тем, что в 1980-1985 гг в данном предприятии были внедрены ряд новшеств в технологической схеме и заменены существующие аппараты на более усовершенствованные. После 2000 г. в литературе отсутствуют данные по объему отходов титаномагниевого производств, это связано с тем, что многие заводы перешли на рыночную экономику с привлечением инвестиции из зарубежных стран и последующей передачей их акции в руки иностранных инвесторов, которые до сегодняшнего дня всячески скрывают уровень отходов производства с целью уменьшить расходы на безопасное захоронения отходов, на их утилизацию и переработку, на замену устаревших аппаратов, на улучшения экологической обстановки региона, где расположена предприятие. В некоторых предприятиях таких, как УК ТМК, после 2000-х гг. произошли резкое снижение производительности (например, по губчатому титану от 35 тыс. т до 5-8 тыс. т) из-за нехватки сырья, в связи с этим сократились и объемы отходов. Тем не менее, после 2000-х гг. комбинат работал только на привозном сырье из разных стран, а в течение последних 10 лет перерабатывает местное низкосортное сырье совместно с привозными концентратами. Можно уверенно сказать, что все это способствует обратному увеличению видов и объемов отходов и количества ценных и вредных примесей в них.

В составе твердых хлоридных отходов имеются значительное количества титана и других легких, редких и редкоземельных



металлов, которые теряются при выбросе этих отходов в отвал. Вместе с ними теряется и хлор в составе газов, возгонов и отработанного солевого расплава, в основном при хлорировании титанового шлака и на стадий обезвоживания карналлита. Общая потеря хлора составляет до 1,5 т на тонну металла [8].

Во многих заводах твердые отходы без предварительной обработки выбрасывают в отвал или сливают в виде пульпы в канализацию, где орошают изветсковым молоком для нейтрализации и сливают в шламонакопители. В шламонакопителях после осветления пульпы образуются хлоридные растворы, которые сбрасываются в водоемы [9].

Таким образом, в большинстве титаномагниевого заводов твердые хлоридные отходы практически не перерабатываются, а сточные воды, которые содержат хлориды и вредные примеси часто выбрасываются в водоемы, загрязняя почву и воду окружающей местности.

С целью создания безотходного или малоотходного производства многие процессы в технологии получения титана и магния были созданы новые или усовершенствованы традиционные способы. Например, внедрение бездиафрагменных электролизеров способствовали снижению потери хлора с газами в 3 раза (с 295 до 17 кг/ т магния); использование природного газа для обезвоживания карналлита позволили снизить выбросы хлора с газами и количество шламов в 2 раза, при это снизился и расход карналлита на 60 кг/ т безводного карналлита. Также были внедрены технологии по сокращению шламов магниевых электролизеров путем отстоя миксера, в результате осветленный электролит возвращали в электролиз, а количество шламов сократилось до 2-3 раза. Тем не менее, эти новшества и усовершенствования не позволили полностью сократить или утилизировать эти отходы, в результате этого проблема переработки этих отходов пока остается нерешенной.

### **1.3 Известные способы переработки и утилизации твердых хлоридных отходов титаномагниевого производства**

С целью снижения загрязненности окружающей среды отходами цветной металлургии, в том числе титаномагниевого промышленности, и создания малоотходной технологии, а также удовлетворения планов в рамках рационального и комплексного использования природных ресурсов с 1975 до 1990 гг. были приняты ряд программ («Охрана окружающей среды, рациональное использование природных ресурсов», «Биосфера» и др.) на государственном уровне и в рамках этих программ ученые



проводили ряд исследований по разработке технологии переработки и утилизации твердых и жидких отходов титаномагниевого производства, а также проводили исследования по снижению уровня отходов путем усовершенствования и внедрения новых видов аппаратуры [10]. В рамках исследования по созданию малоотходной технологии и обеспечению рационального использования природных ресурсов титаномагниевого производства, а также по переработке и утилизации их отходов продуктивно трудились ученые Института титана, Гиредмета, ВАМИ, института «Казмеханобр», Института металлургии и обогащения, НИИЦветмет, КазНИГРИ, Украинской НИГРИ, Института общей и неорганической химии АН Украины и др. Стоит отметить то, что после 1990-1995 гг. с переходом на рыночную экономику стран СНГ научно-исследовательские и учетно-контрольные работы по количественно-качественным оценкам состояния этих отходов практически не проводились.

С целью повышения качества природного сырья и за счет этого снижения объемов производственных отходов титаномагниевого производства были рекомендованы к производству способы получения искусственного рутила, хлорирования оксидного магниевого сырья, а также некоторые изменения в технологической схеме и аппаратуры. В числе таких разработок можно отметить двухстадийную непрерывную плавку ильменитовых концентратов, позволяющую снизить объемы пылей на 500 т в год; хлорирования титановых шлаков в солевых хлораторах, позволяющую заменить шахтные хлораторы, тем самым предотвратить проблемы с образованием трудноскрывааемых возгонов, а также вернуть часть ОРМЭ (до 7 тыс т в год) в само производство для использования в качестве солевого расплава в хлораторе; установка солевого фильтра в титановых хлораторах, способствующие возвращать возгоны обратно в хлоратор, чтобы сократить число отходов и вывести их вместе с ОРТХ; дробления шламов отделения рафинирования магния-сырца с целью извлечения из них механических потерь магния, это позволило использовать другую часть этих шламов в виде минерализатора буровых растворов, и тем самым сократить количество и объем твердых отходов, подлежащих захоронению. Кроме этого, учеными были предложены использовать осадки шламонакопителей в производстве строительных материалов (цемента), что позволит снизить вредные выбросы в атмосферу и освободить земли, выведенные на строительства шламонакопителей. Также были предложены технологии получения искусственного карналлита из сточных вод, образующихся в результате очистки газоходов печей для обезвоживания карналлита, и ОРМЭ.

В период проведения научно-исследовательских работ по созданию малоотходных технологии и обезвреживания





производственных отходов в титаномагниевого производстве были предложены пути их использования по следующим направлениям [9-11]:

- использования отработанных расплавов титановых хлораторов и магниевых электролизеров в качестве минеральных удобрений в сельском хозяйстве, минерализаторов буровых растворов в нефтяной и газовой отрасли, коагулянтов для обезвоживания сточных вод, образованных из осадков и коммунальных хозяйств, в качестве добавок для средств противоледенения, для производства алюминиевых сплавов, реагентов для регенерации почв, а также в качестве исходного сырья для извлечения из них пигментов;

- применение возгонов титанового и магниевых производств в качестве увлажнителя отработанных расплавов магниевых электролитов с получением коагулянтов для очистки, обеззараживания и обесцвечивания промышленных и коммунальных стоков, в качестве реагента при приготовлении буровых растворов, демеркуризации ртутьсодержащих отходов;

- использования отработанных расплавов после их гидроразмыва как исходное сырье для получения ценных компонентов из их состава, в основном, железного пигмента, и использования остатка в качестве дополнителя цемента.

В предложенных способах не предусмотрена полное извлечение ценных компонентов из состава этих отходов, к тому же при использовании их в качестве минеральных удобрений и добавок в различные материалы безвозвратно теряются многие ценные компоненты.

Таким образом, вышеописанные разработки ученых не позволили решить проблему с твердыми отходами титаномагниевого производства, многие из этих разработок остались не внедренными в производства, а те которые были внедрены в те годы на производства в силу их неэффективности были приостановлены. В результате в титаномагниевого производстве продолжается накопления твердых хлоридных отходов, загрязняющих окружающую среду [11].

Институтом титана была разработана технология совместной переработки твердых отходов титаномагниевого производства, основанная в растворении смеси отходов в воде, осаждении гидратов при обработке каустическим магнезитом, окислении и фильтрации. Полученный фильтрат добавляют в ОРМЭ для получения из них искусственного карналлита, а осадок выбрасывают в отвал или рекомендуют использовать в качестве наполнителя цемента [12].

Авторы работы [13] предлагают способ переработки отходов магниевоего производства включающую их растворения в соляной кислоте для увеличения выхода хлорида магния. Также предлагают вести выщелачивание магнийсодержащих отходов в сточных водах, получаемых из очистки газоходов (гипохлоритом кальция, имеющемся в составе пульпы от смывания газоходов) для дальнейшего использования их в производстве цемента. Для улучшения качества полученных продуктов при их транспортировке (снижения гигроскопичности) предлагают добавить к полученному продукту отходы как, шамотная и цементная пыль, зола ТЭЦ и др.

Авторы работы [14] предлагают способ переработки хлоридных пылевидных отходов производства титана и магния, включающий смешение их сначала с алюминатным адсорбентом и с осадками шламонакопителей в различных соотношениях для последующего использования полученной смеси в производстве стройматериалов.

Авторами работы [15] предложен способ переработки возгонов магниевых электролизеров с предварительной грануляцией методом экструзии в соотношении воды с возгоном 3,5-3,75:1, после сушки этих гранул использовать в качестве минерализатора.

В работе [16] авторы предлагают способ переработки возгонов магниевых электролизеров с предварительным их смешиванием с мелким и увлажненным ОРМЭ для выведения хлора и хлористого водорода из состава возгонов, и предотвращения гидролиза хлорида магния. При этом получили сыпучий материал, где сохранены ценные свойства компонентов возгонов, что позволяет использовать их в качестве коагулянта для осветления и обесцвечивания стоков текстильной промышленности, а также в качестве минерализатора в производстве буровых растворов.

Отходы магниевоего производства в силу ценных компонентов, входящих в их состав, кроме сельского хозяйства, нефтеперерабатывающей и металлургической отрасли, применяются также в производстве стекла, гашеной извести и др. Очищенные от примесей отходы магниевоего производства содержат до 4-6%  $MgCl_2$ ; 1%  $MgO$  и 72%  $KCl$ , такие отходы применялись в качестве минеральных удобрений в сельском хозяйстве. Из-за низкого содержания в них солей магния, данный продукт стал невыгодным для этих целей. Содержания солей магния в шламах карналлитовых хлораторов оказался больше. Учитывая это, Институт титана совместно с Соликамским магниевым заводом предложили технологию получения минеральных удобрений из смеси ОРМЭ и шламов магниевоего производства в гранулированном виде (калийно-магниевые и калийно-шламовые удобрения), где соли калия и магния сбалансированы. Это позволило устранить недостаток магния в магниевых удобрениях и способствовать к увеличению их



использования в сельском хозяйстве. В способе [17] авторы предлагают отходы магниевое производства после предварительной очистки использовать в качестве удобрений почвы, сорбентов, наполнителей, минеральных добавок в рацион животных и др.

При разработке новых месторождений нефти в качестве безопасных буровых растворов используют отходы производства. Растворы, содержащие хлориды калия и магния предотвращают обвалы при бурении глин, известняков и ангидридов. В качестве таких растворов использовали бишофит и карналлит, но из-за высокой их стоимости заменяют их отходами магниевых производств. Для этого из отходов готовят минерализаторы МИН-1 и МИН-2, которые вводятся в качестве минерализатора в буровые растворы. Благодаря им удалось снизить обвалы и аварии, связанные с ними при бурении хемогенной толщи до более 200 м. Добавка в буровые растворы до 10% МИН-1 в сухом виде, позволяет успешно вести бурение скважин в течение нескольких месяцев. При этом периодически добавляют МИН-1 в том количестве, чтобы содержание иона калия была на уровне 13-16 г/л [18-20].

Отходы магниевых производств применяют также для изготовления растворов на основе гидрогеля магния, которые нашли широкое применение при бурении солей галита, сильвина, галогенно-терригенных пород, сильно глинистых солей и др. Буровые растворы на основе гидрогеля магния при взаимодействии щелочи образуют гидроксид магния, который переходит в пентоксидный оксихлорид магния  $5\text{MgO}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ . При этом содержание ионов магния в растворе должен быть не более 10 г/л, или сумма хлоридов калия, натрия и магния должен быть 10-40 г/л. Для корректировки в растворе состава магния используют возгоны магниевых электролизеров, имеющих в составе высокое содержание  $\text{MgO}$  и  $\text{MgCl}_2$ .

Учитывая вышесказанное, можно сказать, что отходы магниевое производства при изготовлении буровых растворов являются необходимым, дешевым материалом, в связи с этим в этой отрасли используется отходы до 10 тыс. т в год.

Институтом титана совместно с КазНИГРИ, НИГРИ Украины и Московским НИИНХиГП доказана, что при введении отходов титаномагниевое производства в количестве 0,3-0,5% от количества бурового раствора улучшаются структурно-механические (или реологические) свойства, а также степень фильтрации и водоотдачи, снижается вязкость, статическое напряжение сдвига, что позволяет повысить скорость бурения и получить значительный экономический эффект [21].





Шламы, образующиеся при рафинировании магния-сырца, содержащие в своем составе металлический магний, перерабатывались двумя способами: 1 – дробление и измельчение для доизвлечения металлического магния; 2- использование в качестве восстановителя, модификатора в металлургии черных и цветных металлов.

При дроблении и измельчении этих шламов в дальнейшем проведении сепарации удалось снизить механические потери магния с ним, в результате исследования был создан экспериментальный образец сепарационного дезинтегратора ДС-104 с производительностью до 5 т/ч [22].

При использовании шламов рафинирования магния-сырца для восстановления ОРТХ позволяет получить полиметаллические порошки для легирования чугунов и сталей [23].

Авторы работы [24] исследовали влияние хлоридов натрия, бария и магния на свойство стали. При этом, в качестве натрий, магнийсодержащего вещества использовали ОРТХ и изучали его влияние на свойство среднеуглеродистой и хромникелевой стали, и серого чугуна. Для проведения исследования на дно ковша положили хлоридсодержащий ОРТХ вместе с алюминием. Алюминий играет роль раскислителя и восстановителя. Расход ОРТХ составляло 0,6-0,8 %. При добавке ОРТХ в количестве 0,6 % пластичность и вязкость стали улучшались, и за счет натрия, кальция и калия, содержащихся в составе ОРТХ, такие процессы, как дегазация, измельчение неметаллических включений протекали быстрее с достижением высоких положительных результатов [19-24]. Расход алюминия составляло 0,2 %.

Для модификации чугунов использовали 0,8% отработанного расплава титановых хлораторов и 0,3% алюминия. При этом увеличился предел прочности чугуна при растяжении, предел прочности на изгиб и стрела прогиба при изгибе. Улучшение таких свойств чугунов достигается за счет изменения формы графита в его составе и изменением структуры чугуна – от крупнозернистой переходит на мелкозернистую структуру. Исследования по этому направлению имеет тенденцию развития.

В Запорожском комбинате разработана технология дегазации возгонов титанового производства с помощью смешивания их с лингином, являющимся отходом дрожжевого производства. Полученную массу предлагали использовать в качестве активной добавки в производстве цемента. Но, данная технология не получила развитие из-за большого расхода лингина и необходимости специальной площадки для организации производства, так как процесс идет с выделением тепла. В качестве замены лингина использовали шламы из шламонакопителей титаномагниевого



комбинатов, содержащие до 80 % влаги и до 30 % карбоната кальция, отходы извести, дробленный ОРМЭ в присутствии воды. Наиболее перспективным оказался ОРМЭ, поскольку при его смешении с возгонами в присутствии воды получались высокие показатели процесса дегазации возгонов. В результате получали серый сыпучий материал, растворимый в воде. Растворимость обеспечивает ОРМЭ, состоящий до 90% из хлоридов натрия и калия. После проведения таких исследований стали использовать ОРМЭ в качестве водорастворимого коагулянта для обезвоживания коммунальных стоков, в смеси с ПАВ в качестве реагента для демеркуризации (очистки от ртути) почв, отвалов и помещений [22-25].

Авторы работы [26] изучили процесс высокотемпературного гидролиза

возгонов, образующихся при обезвоживании карналлита в шахтных хлораторах, водяным паром в интервале температур 600-900 °С. Процесс проводили в кипящем слое с использованием углеродистого материала фракции -2мм. В результате получили сухой остаток, содержащий углерод и оксиды металлов, а также образовался раствор хлористого водорода, пригодный для получения 30%-ной соляной кислоты. Возгоны хлораторов состоят из легкоплавких хлоридов, их температура плавления лежат в основном в интервале температур 280-450 °С. При дроблении возгоны начинают дыметь, поскольку в них содержатся еще тетрахлорид титана.

Как отмечали ранее, в производстве титана и магния кроме ОРМЭ, ОРТХ, возгонов и шламов, которые выделяются в большом количестве, имеются также твердые отходы такие, как отработанные ванадийсодержащие, медьсодержащие расплавы, расплавы печи переработки пульпы и др., которые выделяются в малом количестве [27]. Пути их утилизации включает: охлаждение и последующее дробление, грануляция и размывка водой. При грануляции и размывке с водой из полученного водного раствора можно извлекать ценные компоненты. Кроме этого предлагали очистку расплавов металлотермическим или электротермическим путем для выделения металлических порошков, а остаток расплава возвращают в производство. Несмотря на простоту способа дробления и размывка с водой этот способ не получил применение в производственном масштабе, так как организация этого способа в производственном масштабе связана с некоторыми трудностями. К примеру, для полного охлаждения расплавов требуется дополнительные площади, поскольку данный процесс может занимать около 3-х суток времени, за это время в атмосферу цеха могут выделяться вредные компоненты расплава. К тому же процесс дробления блоков, имеющих вес до 5 т, также оказалось трудным и



расходным, поскольку требуется осуществить процесс дробления быстро, при длительном и периодическом дроблении пылевидная часть расплава подвергается к гидролизу, что может привести к коррозии и быстрому изнашиванию дробилки. Поэтому, потребуется мощный дробильный аппарат с низким коэффициентом использования.

С целью получения разрыхленного расплава был предложен способ введения известкового молока [28]. При этом предполагается получить разрыхленный плав за счет термического взаимодействия карбоната кальция с компонентами расплава. Данный способ не проверен в производственном масштабе.

Наиболее перспективным способом переработки является грануляция расплава в струе воды. Это позволит избежать от трудноосуществимого процесса дробления твердого расплава и получить их сразу в мелком виде. Для этих целей были разработаны в Березниковском комбинате валковый гранулятор, в Усть-Каменогорском комбинате – барабанный гранулятор и виброжелоб с водным орошением, в Запорожском комбинате – дисковый гранулятор. При грануляции в двухвалковом грануляторе горячий расплав подается между двух валков, которые охлаждаются водой изнутри. Проходящий между двумя валками расплав при охлаждении получается в форме листов (ленты)[29]. Такие ленты дробятся легко. При этом валки заклиниваются из-за попадания крупных кусков кладки печи и подтекания расплава под ограничивающие пластины. В результате такие грануляторы оказались непригодными к использованию. Установка барабанного гранулятора состоит из водоохлаждаемого барабана с подом, миксера, насоса, грейфера для удаления шламов и приводов. Расплавы выливаются из ковша в миксер, снабженный нагревателем, и далее через погружной насос подается в подину гранулятора. Недостатком такого типа гранулятора можно отнести то, что необходимо использовать миксер и ковш, которые быстро загрязняются и требуют чистку. При этом образуются вторичный отход – твердый шлак. Также из-за агрессивности хлоридного расплава погружной насос быстро изнашивается и выходит из строя (почти через каждые 5-7 суток). Кроме того, часть расплава налипаются на барабан, их приходится снимать с помощью ножа, в результате чего получается не в гранулированном виде. При применении дискового гранулятора горячий расплав непрерывно подают в водоохлаждаемую поверхность, который двигается, далее остывший расплав сразу дробятся с помощью дисков, и с помощью скребка снимается в виде чешуек, после чего шнеком направляется в приемный короб. При быстром охлаждении расплава от температуры 550-700 °С до 120 °С предотвращается гидролиз расплава и потери с отходящими газами,

но необходимо снабжать гранулятор отсосом газа, выпускаемого при охлаждении. Такой тип гранулятора позволило получать расплав в мелком виде с сохранением его потребительских свойств. В настоящее время выпускаются дисковые грануляторы с производительностью 0,2; 1,5 и 2,0 т/ч.

Гранулятор в виде вибрационного желоба испытана в Усть-Каменогорском комбинате. В нем расплав непрерывно подается в верхнюю зону вибрационного желоба, установленного с наклоном, обрабатывается водно-воздушной смесью. За счет быстрого испарения газового потока, выделяемого из расплава, расплав быстро кристаллизуется и за счет возвратно-поступающего движения вибрационного желоба подается обратно в желоб. Из-за протекания высокотемпературного гидролиза часть хлора теряется с отходящими газами, и потребительские свойства расплава ухудшаются [15,25,30].

Таким образом, проблема получения гранулированного расплава с сохранением его потребительских свойств пока до конца не решена. Периодичность работы хлораторов, большой объем сливаемого за один раз расплава (до 5 т) - все это влияет на технико-экономические показатели данного процесса. Из-за отсутствия эффективных технологии получения мелкодисперсного расплава в титаномагниевого комбинатах вынуждены проводить гидроразмыв отработанных расплавов с водой при интенсивном их перемешивании [17-25,31]. Для снижения температуры приходится увеличить подачу воды до 1:9, иногда до 1:20. В результате этого получается сильноразбавленный раствор, где смываются основная часть хлоридов и приводит к потере потребительских свойств расплавов, а также растворов для извлечения из них ценных компонентов. В силу этого, полученный раствор после орошения с известковым молоком выливают в шламонакопители, а твердую часть выбрасывают в отвал [25-27,30].

Учеными [29-32] проводились ряд исследований по получению концентрированного раствора хлоридов металлов при гидроразмыве отработанных расплавов с подачей воды под давлением (0,4-0,7 МПа), а также с повторным использованием разбавленного раствора до увеличения в ней концентрации хлоридов. При этом удалось снизить расход воды до 2-3:1.

Одним из эффективных способов переработки отработанных расплавов титаномагниевого производства является их регенерация металлотермическим способом с использованием в качестве металла-восстановителя магния или титана [32]. Также имеется способ электротермической очистки расплава, позволяющая выделить ценные компоненты в виде полиметаллических порошков или сплавов. При этом можно избежать от переработки и утилизации

больших объемов сточных вод, образующихся при гидроразмыве расплавов, и многостадийности процессов. Для переработки расплавов металлотермическим способом их смешают и восстанавливают с металлическим магнием или отходами литейного производства магния или титана (остатки титановой губки), алюминием и др. при температуре 800 °С и получают смесь полиметаллических порошков. Полученные полиметаллические порошки могут использоваться в качестве модифицирующего сплава в производстве стали, повышающего их холодостойкость, износостойкость и др. свойства. Процесс электролиза использовали для хлорирования оксидов металлов из состава отработанных расплавов с последующим осаждением примесей на катоде. Поверхность вращающегося катода должен постоянно обновляться, при этом имели возможность очистить расплав от железа (на 60-80%), хрома (на 50-60%), марганца (на 50%), титана (на 50-60%), алюминия (на 10-80%), кремния (на 50-95%). Очищенный от указанных примесей расплав может заново использован в хлораторе. Расход электроэнергии составляло 400-500 кВт\*ч/ т чистого расплава [27-32].

Таким образом, способам наиболее известным для переработки и утилизации твердых хлоридных отходов можно отнести выщелачивание отработанных расплавов в горячем или охлажденном виде в водной, кислотной среде; металлотермическую переработку с использованием в качестве металлических восстановителей стружки или металлосодержащие шламы самого титаномагниевого производства; электрохимическую переработку с получением полиметаллического твердого вещества и раствора хлоридов металлов; способы грануляции для дальнейшего использования хлоридных отходов в качестве удобрений и минерализаторов, добавок в различные процессы (в том числе в металлургии стали, для очистки воды, для сушки, в качестве катализаторов или модификаторов) и т.д. Но все перечисленные способы имели недостатки из-за того, что используемые способы не оправдали экономическую или экологическую эффективность процесса переработки или утилизации этих отходов. В результате, несмотря на многочисленные промышленные испытания, даже внедрения некоторых из них, все же в реальных условиях производства легче всего было хранить (закапывать) эти отходы в хвостохранилищах и не трогать их. В связи с этим до сегодняшнего дня твердые отработанные расплавы, шламы электролизеров и хвостохранилищ, возгоны, пыли не перерабатываются и собираются возле титаномагневых производств, а сточные воды от нейтрализации сбрасываются в близкие к предприятию водоемы [33]. В связи с этим, поиск путей и разработка технологии, обеспечивающей требования концепции современного мира, где





впереди экономической прибыли ставятся экологическая сторона проблемы, является важной задачей в решении данного вопроса – вопроса переработки отходов титаномагниевого производства.

#### 1.4 Известные способы по комплексной переработке отходов титаномагниевого производства

Известно, что по составу все отходы титаномагниевого производства можно разделить на оксидные и хлоридные. К оксидным можно отнести пыли руднотермической печи, шламы электролизера, шламы в шламонакопителях, кеки, пульпы. В них содержатся из ценных компонентов  $V_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Sc_2O_3$ ,  $ZrO_2$ . А к хлоридным можно отнести отвальные расплавы, возгоны и пыли хлораторов и электролизеров. В их составе ценным могут быть хлориды натрия, калия и магния. В общей сложности сумма ценных компонентов в этих отходах может составить 15-20% от общего объема, а содержание редких металлов могут доходить до 1%.

С целью их переработки ученые исследовали множество способов, в том числе гидрометаллургические процессы, экстракцию, сорбцию, гидролитическое осаждение, термообработку и др. Были получены тантал-ниобиевый концентрат, товарные продукты, содержащие оксиды скандия, ванадия, титана. Но все эти попытки были незавершенны из-за различных сложностей. Например, при использовании гидрометаллургической технологии переработки отходов из-за отсутствия регенерации растворов-регентов могут образоваться дополнительные жидкие отходы, которые не перерабатываются. В связи с этим, эффективная технология их переработки должна быть безотходным.

Авторы работ [25,34] исследовали применение гидрометаллургических способов для комплексной переработки отработанных расплавов, включающих выщелачивания осаждение, хлорирования, сорбция. В результате смогли выделить железо, хром, марганец, скандий и собирать токсичные элементы в один продукт для дальнейшего хранения в удобном виде, однако данная технология оказалась дорогостоящим.

Были исследованы осадительно-сорбционная технология переработки ОРТХ. При этом авторы предлагали предварительно осадить из состава расплава хром, скандий, титан, цирконий, торий и др. в виде гидроксидов из раствора ОРТХ, затем сорбцией получить концентрат, содержащий редкие металлы (скандий) и радиоактивные элементы, а также раствор, содержащий хлориды железа, хрома, марганца [33,34]. Из такого раствора можно получить железный и хромовый пигменты. Некоторые авторы предлагали



извлекать из ОРТХ скандий, а остатки использовать в качестве минерализатора для буровых растворов. В данной технологии горячий расплав с температурой ближе  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  подают в реактор с водой, при этом получают пульпу хлоридов. Плотность пульпы составляет  $1,3\text{-}15\text{ г/см}^3$ . Затем с помощью ТБФ из ее состава экстрагируют скандий, а реэкстракцию проводят со слабокислым раствором. Полученный рафинат выпаривают, кристаллизуют и получают минерализатор [34].

С целью комплексной переработки отходов ряд ученых изучали и разработали получения пигментов из них для лакокрасочной, бумажной, текстильной отрасли, в том числе железных, хромовых, а также красок и эмалей на их основе. Для этого расплав (ОРТХ) выщелачивают при Т:Ж=2:1 при комнатной температуре с целью отделения нерастворимую часть. Далее из раствора с помощью железной стружки или магния при температуре  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $\text{pH}= 3,5\text{-}4$  осаждают в виде гидроксида хром, скандий, титан, цирконий, торий, алюминий. Далее сначала получают хромовый концентрат. В состав этого концентрата собираются многие редкие металлы и алюминий. Для удаления алюминия из концентрата его обрабатывают гипохлоритом натрия при  $60\text{-}100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Т:Ж=3:5. При этом хром в виде монохромата натрия переходит в раствор [27-32]. Для очистки от алюминия обрабатывают соляной кислотой при  $\text{pH}=4\text{-}6$ , при этом алюминий выделяется в виде гидроксида. В оставшееся раствор обрабатывает с тиосульфатом натрия для перевода хрома в трехвалентного состояния и получают фосфат хрома (пигмент), хромат свинца, сульфат свинца и свинец-молибденсодержащие пигменты. После получения хромового пигмента из раствора синтезируют термогидролизом при  $75\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $\text{pH}= 2,5\text{-}3,5$  железный пигмент, промывают его, сушат и измельчают.

В работе [35] авторы предлагают технологию комплексной переработки таких отходов, как ОРТХ, шламы рафинирования магния и шламов магниевых электролизеров путем предварительного водного и соляно- или сернокислотного выщелачивания с последующей сорбцией РЗМ на смоле КУ-2-8н. при этом хлориды магния и калия были выделены отдельно для дальнейшего использования в производстве искусственного карналлита.

В работе [36] авторы предлагают твердые отходы растворить в горячей воде и обрабатывают с каустическим магнезитом для осаждения гидроксидов железа, алюминия, кремния и марганца. После фильтрации твердую часть, состоящую из указанных гидроксидов, отправляют в отвал. Из полученного раствора путем окисления с кислородом воздуха или добавкой гипохлорита кальция или хлорной извести выделяют остаток железа, и полученный раствор подают в реактор, куда загружают еще ОРМЭ. В результате



растворения ОРМЭ в растворе получают раствор, насыщенный хлоридами калия, магния. При охлаждении из этого раствора кристаллизуется искусственный карналлит.

В результате определения пути комплексной переработки твердых отходов титаномагниевого производства установлено, что в силу сложности и неоднородности состава этих отходов, все перечисленные способы не внедрялись в производство, несмотря на их эффективность. К тому же из-за сложностей аппаратурного оформления, из-за множества операций в предлагаемой технологической цепочке, а также из-за невозможности регенерации вторичных растворов и отходов, образуемых при переработке твердых хлоридных отходов многие способы оказались невыгодными.

В связи с этим, поиск путей комплексной или отдельной переработки твердых отходов титаномагниевого производства имеет свое продолжение и вопрос с переработкой или утилизацией этих отходов остается еще открытым.

### **1.5 Современные проблемы, возникающие при переработке отходов производства и пути их решения**

В производстве многих металлов, в том числе и в производстве титана и магния образуются многомиллионные твердые и жидкие отходы, которые ежегодно накапливаются в отвалах и шламонакопителях. По содержанию в них ценных металлов (титана, железа, хлоридов, РЗМ) и по запасам они могут быть соизмеримы с месторождениями. Многие из них были предложены в качестве добавок при изготовлении строительных материалов. Но при этом теряются ценные компоненты безвозвратно. В условиях, когда богатые источники природного сырья, а новые более бедные по основному компоненту, или не имеют более налаженную инфраструктуру, эти отходы могли бы служить как источник вторичного сырья при их предварительной обработке. Так как, они расположены в промышленной зоне, где имеются развитая инфраструктура в плане транспортировки, источников энергии, рабочей силы и др. Затраты при эксплуатации намного ниже, чем при разработке новых месторождений. Но для использования этих отходов в качестве сырья и извлечения из них ценных компонентов препятствуют ряд проблем. Одним из них является отсутствие эффективной технологии. Также

присутствие в отходах многочисленных примесных компонентов, которые негативно влияют на показатели процессов, используемых для их переработки. Многочисленные разработки и





предложенные технологии не обеспечивают получение продуктов нужной кондиции.

Кроме того, в отходах ценные металлы находятся в малом количестве. Извлечение их пирометаллургическим путем (плавкой) невозможно, так как этот способ сейчас экологически не оправдан при использовании их для переработки материалов с малым содержанием в них ценных составляющих. При использовании гидрометаллургических способов может образоваться новые виды отходов и сточных вод, то есть для того, чтобы извлекать 10-15 % ценных веществ приходится до 70-90% отходов складировать заново [32-36].

Многие производства, занимающиеся выпуском первичного металла из природного сырья, не заинтересованы в переработке собственных отходов, в совершенствовании технологии или создании новых производств для переработки отходов с извлечением дополнительных товарных продукции. Они ни сами не занимаются, и другим не дают заниматься с отходами [35,36]. Причина этого – нежелание возиться с отходами, снова возвращая их производство, нежелание выделить финансовые средства для непрерывного ведения научно-исследовательских работ по переработке отходов и внедрению их результатов с созданием дополнительных производств, а также отсутствие конкретных законов или нормативных актов для ведения работ по контролю уровня загрязненности местности этими отходами и наказании в виде штрафов со стороны государства. Бизнесмены тоже мало заинтересованы и не желают спонсировать такие производства. К тому же рынок сбыта продукции, извлекаемых из отходов, ограничена.

Согласно закону в нашей стране на складирования отходов расходуется незначительные суммы, поэтому собственнику выгодно складировать отходы, а перерабатывать расходно. Если законы были наоборот, то есть не выгодно было бы складировать собственные отходы, как делается в развитых странах, то нашли бы и способы их утилизации или переработки. В Японии, например, строить собственные заводы по производству металлического титана хлорной технологией не выгодно, поскольку до 50-60% от прибыли уходят на штрафы по экологии [37]. Поэтому им выгодно покупать металлический титан уже в готовом виде. Также необходим такой закон, чтобы при переработке руд месторождений собственник взял на себя обязанности рекультивировать местность, не складировал отходы, а перерабатывал и следил максимально за чистотой окружающей среды. Но, увы, пока это все остается только на бумагах или на словах. В деле собственнику или производителю нет дело до отходов, а о рекультивации вообще нет и речи, в результате



чего каждый производитель оставляет за собой гору вредных отходов, и больших ям от добычи руд. Год за годом масштаб загрязнения окружающей среды от производственных отходов увеличивается и становится неуправляемым. Поэтому во многих государствах на эту проблему стали обращать внимания и принимаются законы и идут поиск путей их решения. Обстоятельство сегодня таково: многие металлургические и горно-добывающие предприятия находятся в руках отечественных и иностранных инвесторов, которые не хотят следить за состоянием местности и хотят экономить на всем. При таком раскладе, например, в России, хотят обязать инвестора, чтобы при создании предприятия по переработке отходов до 70% расходов покрывал сам инвестор. Остальное 30% будет платить государство на такие цели, как создание научно-исследовательских и опытно-конструкторских институтов и центров, а также на проведения исследований.

Таким образом, поиск путей переработки промышленных отходов, в том числе отходов титаномагниевого производства с извлечением из них всех ценных составляющих и создания дополнительных предприятий на этой основе в составе самих титаномагневых комбинатов, имеет практическую значимость, который должен решаться не только в рамках данного предприятия, но и в рамках реализации государственных программ по охране окружающей среды, утилизации и переработки отходов производства, а также созданию дополнительных предприятий, занимающихся получением товарных продукции из производственных отходов.

## **1.6 Краткое описание технологии производства соды (кальцинированной и каустической), о состоянии и перспективе развития содовой промышленности**

Кальцинированная сода в наше время применяется практически во всех областях производства и в быту. Крупнейшие из них металлургическая и химическая отрасли. Из соды производятся каустическая сода, моющие средства, селитра, гидрокарбонат натрия, медикаменты, используется также в производстве стекла, пено- и стеклопластиков, детергенов, силикатной глыбы, хрусталя, в производстве красителей, для очистки вод, удобрений и др. В обогащении соду используют для флотации, в металлургии в качестве флюса в производствах алюминия, вольфрама, никеля, магния и других цветных металлов [35,37,38].

В древности соду получали из вод содовых озер и из растений, которые растут в берегах Средиземного море и Атлантического



океана. Для удовлетворения потребности в соде первым предложил метод получения искусственной соды французский химик-фармацевт Леблан Н. По предложенному методу Леблана соду получали из смеси мела или извещняка с углем и сульфатом натрия. При прокаливании этой смеси получили плав, который в дальнейшем подвергался водному выщелачиванию, упариванию. В конце этого получался карбонат натрия в твердом виде. Сульфид кальция, полученный в виде шлама в количестве 1,5 т за 1 т соды, а также хлористый водород, получаемый от разложения хлорида натрия серной кислотой, являются отходом этого производства. То есть большой объем отходов при производстве соды этим методом привело к открытию других способов. После Леблана предложили аммиачный метод, аммиачно-содовый процесс и неоднократно усовершенствованы технологии и аппаратуры способов получения соды. Создавались производства соды на базе нефелинового сырья, который обеспечивает комплексную переработку природного сырья. При этом кроме глинозема, соды получали цемент, что позволила организовать безотходную технологию [33,36-38].

Учитывая то, что мировая потребность в соде составляет в среднем 20-25 кг на душу населения, этот уровень может расти с увеличением количества людей. К тому же после развала бывшего СССР и разрыва производственных связей многие крупные производства в странах бывшего СССР уменьшили свою производительность, а некоторые вообще закрылись. В связи с этим спрос на кальцинированную соду в последние годы стал расти, и соответственно, это повлияло на его цену [5,17,25].

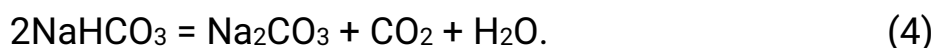
В настоящее время в производствах соду получают одним из этих способов: из природного сырья (троны) моногидратным или сесквикарбонатным способом; из нефелинов; из хлорида натрия и карбоната кальция аммиачным способом; карбонизацией гидроксида натрия. Среди способов получения искусственной соды аммиачный метод широко распространен. По сравнению с аммиачным способом, естественно, получение природной соды в два раза дешевле. К тому же выщелачивание природной троны осуществляют подземным способом. Открыты также природные источники соды в виде даусоита и нахколита. Однако, эти проридные запасы соды имеются только в нескольких странах (США, Бельгии, Бразилии, Мексике, Индии, Пакистане, Турции, Канаде). Из них производствам соды занимаются только несколько стран (США, Мексика, Кения, Турция). Доля произведенной из природного сырья соды в мире составляет только 25-30%. Остальная часть производится синтетическим способом [7-9,38].

Представляет интерес производства соды из нефелинов. При этом получают глинозем, соду, поташ и цемент [15,38].



Способ получения соды кальцинированием гидроксидов натрия практически не используется в производственном масштабе. Но также является одним из путей обеспечения содой потребителей, в случае превышения спроса на этот продукт.

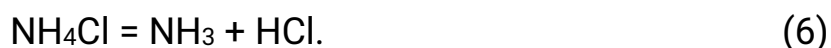
В Березниковском заводе, который занимается производством соды марки А и Б используют аммиачный и моногидратный способы. Марки А и Б отличаются друг от друга чистотой, весом и некоторыми свойствами, влияющим при транспортировке. Соду марки А получают моногидратным способом, включающим гидратацию соды марки Б с получением моногидрата натрия, сушку и охлаждения. Кроме соды завод выпускает моющие средства для посуды и техники, известь, известняк флюсовый и щебень. Для получения соды марки Б по аммиачному способу сначала обжигают известняк и получают углекислый газ и известь. Затем гасят известь и получают известковое молоко. Затем очищают раствор хлорида натрия, который готовится из галитовых отходов химической фабрики, от солей кальция и магния, проводят адсорбцию очищенного раствора аммиаком и углекислым газом до получения аммония, и проводят карбонизацию с получением бикарбоната натрия, и после кальцинации регенерируют аммиак и углекислый газ с помощью известкового молока и пара. При кальцинации бикарбоната натрия протекает следующая реакция:



Основным продуктом этой реакции является кальцинированная сода. При регенерации аммиака между хлористым аммонием и гашеной известью протекает следующая реакция:



Регенерацию аммиака можно проводить и без добавки известкового молока:

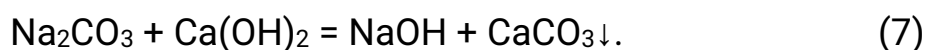


Однако в реальности этот процесс не осуществим из-за того, что соляная кислота изолируется от аммиака очень сложно. Поэтому, первый способ с использованием гашеной извести является простым и выполняемым в производстве. Можно сказать, что таким образом аммиак легко и дешево регенерируется и возвращается в процесс. Но при его возврате с использованием гашеной извести образуется дистиллерная жидкость, состоящая из хлоридов кальция и натрия и растворенного в них карбоната, сульфата, гидроксида

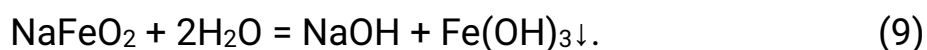
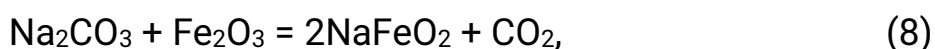


кальция и нерастворимой части из оксидов кремния, кальция, магния, железа и др. примесей. Дистиллерная жидкость образуется в количестве 2 т на 1 т соды и считается самым не утилизируемым отходом содовой промышленности. Поэтому их собирают в шламохранилищах (белые моря). При утилизации дистиллерной жидкости можно извлекать из них хлорид натрия и хлорид кальция. Для этого дистиллерную жидкость очищают от сульфат-ионов, упаривают до выпадения в осадок хлористого натрия и хлористого кальция. Это конечно ложный процесс, требует излишних затрат. Кроме того, к не перерабатываемым отходам можно отнести углекислые газы, образующие при сжигании известняка, карбонатная мелочь, отходы гипса и др. [25,32,33].

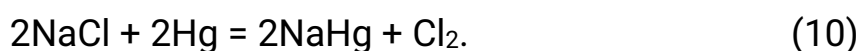
Таким образом, в аммиачном способе получения соды в качестве исходного продукта нужны поваренная соль и известняк, а конечные продукты – кальцинированная сода и хлористый кальций. Если к углекислому натрию добавить известковое молоко, то можно получить в результате их взаимодействия каустическую соду (едкий натр) по реакции:



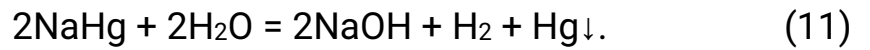
Этот метод называется известковым. Для этого, неочищенный углекислый натрий добавляет в воду и в присутствии пара туда подает известковое молоко. В результате каустификации получают едкий натр (каустическую соду). Также имеется и ферритный способ, основанный на следующих реакциях:



Каустическую соду можно получить и электролизом хлористого натрия в присутствии едкого натра в диафрагменных электролизерах и электролизере с ртутным катодом. В диафрагменном электролизере в катодном пространстве выделяется вместе щелочью водород, а в анодном – кислота и хлор-газ. Выход хлор-газа составляет 0,9 т на 1 тонну щелочи. В электролизере с ртутным катодом получают щелочь намного чище, есть возможность получить металлический натрий из амальгамы на катоде по реакции:



При этом на катоде не выделяется водород. Регенерацию ртути можно сделать следующим путем:



Несмотря на относительную простоту этого метода, он не нашел применения в силу того, что образуются ртутьсодержащие отходы (шламы, сточные воды, возгоны). Потери ртути составляет 150 г на тонну хлор-газа, выделяемого на аноде.





## 2 Методы и методика проведения исследований

При проведении исследований для изучения составов и свойств отходов титаномагниевого производства, а также продуктов их переработки применялись методы химического, рентгенофазового, минералогического анализа. Состав ОРТХ приведен в таблице 2.

Таблица 2 - Состав ОРТХ

Состав, % (масс.)									
TiO <sub>2</sub>	FeO	MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	KCl	NaCl	MnCl <sub>2</sub>	CrCl <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	C
1,5	6,2	6,0-12,0	4,0	22,2-28,0	14,3-18,5	4,8	1,3	5,5	3,2-12,0

При переработке ОРТХ лабораторные исследования проводились выщелачиванием, очистке раствора окислением примесей гипохлоритом натрия, дальнейшим осаждением и фильтрацией. Выщелачивания ОРТХ велись при Т:Ж=1:4. Состав полученного раствора от выщелачивания приведены в разделе 4 (Технологические исследования) данной диссертации. Окисление примесей гипохлоритом натрия проводили в интервале температур 20-100 °С. Расход окислителя (гипохлорита натрия) брали из расчета окисления железа и марганца и составил 50-60 г/л. Эксперименты по гидролитической очистке проводили при температуре, близкой к кипению раствора при подаче щелочи в качестве нейтрализатора. Для образования ярозита и выделения железа в отдельный продукт в раствор подавали сульфат-ион в виде серной кислоты. Нейтрализацию раствора после введения сульфат-иона проводили щелочью. Фильтрация проводилась под вакуумом.

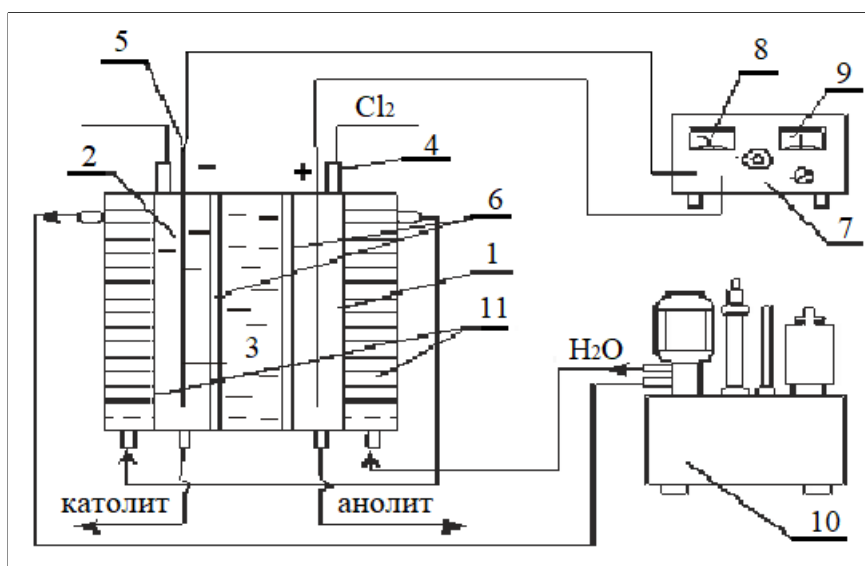
Лабораторные исследования по переработке кислых стоков (отработанных рафинатов, образующихся при извлечении скандия из ОРТХ), содержащих в качестве ценных компонентов калия, натрия (и возможно рубидия) проводили с помощью мембранного электролизера. Состав отработанного рафината приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Состав отработанного рафината

Состав, г/л									
KCl	NaCl	RbCl	HCl	MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	FeCl <sub>2</sub>	FeCl <sub>3</sub>	MnCl <sub>2</sub>	CrCl <sub>3</sub>
120-	80-	0,3	130	100-	9-10	90-	40-	20-22	25-30

140	90			130		100	50		
-----	----	--	--	-----	--	-----	----	--	--

Для переработки отработанного рафината сначала проводили окисление двухвалентного железа до трехвалентного с помощью гипохлорита натрия. После фильтрации полученный раствор подвергали очистке гидролизом. Очищенный раствор использовали в качестве анолита в лабораторном трехкамерном мембранном электролизере фильтрперсского типа. Анодный и катодный участки разделены между собой с помощью катионообменной мембраны МК-40. Аноды выполнены из титана, покрытого оксидами рутения и титана, а катоды – из стали (рис.1).



- 1- анодная камера; 2- катодная камера; 3- промежуточная камера;  
 4- анод; 5- катод; 6- мембраны; 7- выпрямитель; 8- амперметр;  
 9- вольтметр; 10-термостат; 11- водоохлаждаемая рубашка

Рисунок 1 – Лабораторная установка мембранного электролизера

Продуктами мембранного электролизера являются щелочной раствор, содержащий калий и натрий, а также хлор-газ. Хлор-газ барботировали через раствор щелочи при температуре 25-30 °С (термостатом), чтобы образовался гипохлориты.

Для комплексного исследования взяли смесь отработанных расплавов титановых хлораторов и магниевых электролизеров, возгонов карналлитовых и титановых хлораторов и магниевых электролизеров, шлама карналлитового хлоратора. Состав смеси приведена в таблице 4. Фазовый состав и содержание отходов в смеси приведены в таблице 5.



Таблица 4 – Состав смеси хлоридных отходов

Состав, %								
TiO <sub>2</sub>	KCl	NaCl	MgCl <sub>2</sub>	FeCl <sub>2</sub>	FeCl <sub>3</sub>	CrCl <sub>3</sub>	MnCl <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>
0,74	48,75	18,5	9,5	5,5	1,8	1,2	0,75	0,1

Для исследования комплексной переработки хлоридных отходов проводили выщелачивания водой, слабой соляной кислотой и анолитом при Т:Ж=1:3; 1:4, продолжительности 1 час, при температуре 25-30 °С. Перед гидролитической очистки раствора раствор упаривали до получения концентрации щелочи 300-350 г/л.

Таблица 5 - Фазовый состав и содержание хлоридных отходов в смеси

№	Название отходов	Фазовый состав и содержание, %										
		TiO <sub>2</sub>	KCl	NaCl	MgCl <sub>2</sub>	FeCl <sub>2</sub>	FeCl <sub>3</sub>	CrCl <sub>3</sub>	MnCl <sub>2</sub>	AlCl <sub>3</sub>	RbCl	ZrO <sub>2</sub>
1	ОРТХ	2,0	30,0	18,0	11,0	13,0	3,0	3,0	2,0		0,1	0,3
2	ОРМЭ		60,0	20,0	15,0							
3	Шламы карналлитового хлоратора		55,0	3,0	15,0							
4	Возгоны электролизера		60,0	25,0	15,0							
5	Возгоны карналлитового хлоратора		50,0	15,0								
6	Возгоны титанового хлоратора		22,0	6,5	2,0		13,0			32,0		

Для повышения эффективности дальнейших технологических переделов (гидролитическая очистка раствора, мембранный электролиз) растворы необходимо упарить с целью достижения суммарной концентрации (KCl + NaCl) до 300-350 г/л. Гидролитическую очистку проводили при pH=12 с добавлением католита. Очищенный раствор подвергали мембранному электролизу. Напряжение составляло 4,5-6,2 В, сила тока – 2-5 А, плотность тока 400 А/м<sup>2</sup>. Температура электролита была не выше 60-70 °С. Конечными продуктами электролиза были сода и поташ.



### 3 Технологические исследования

Для хлорирования поступают титановые шлаки. Состав шлаков, перерабатываемых в УК ТМК в разные годы приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Состав шлаков

№	Виды шлаков	Содержание основных компонентов, %						
		TiO <sub>2</sub>	FeO	SiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO
1	Шлаки, полученные из украинских концентратов	87,0	5,0	3,6	0,3	0,6	0,6	0,2
2	Канадские шлаки	79,0	11,0	2,3	0,6	0,6	0,6	0,5
3	Шлаки из смеси казахстанского и украинского концентратов	85,0	4,5	1,7	0,2	0,8	0,8	0,2

Как видно из таблицы 6, в шлаках, полученных из различных концентратов, поставляемых в УК ТМК в разные годы, содержание основного компонента (TiO<sub>2</sub>) и примесей отличались друг от друга. Повышенное содержание примесей в шлаках не только усложняют дальнейшие процессы хлорирования, магниетермическое восстановление тетрахлорида, но и приводит к увеличению объема отходов в данном производстве. Оксиды алюминия, магния, железа, хрома, марганца и кальция при хлорировании переходят в расплав в виде хлоридов, загрязняя тетрахлорид титана. При дальнейшей очистке в виде низколетучих хлоридов (отработанного расплава титановых хлоридов) выводятся из процесса. Для образования низколетучих комплексов в них добавляют отработанный электролит магниевых электролизеров, в составе которых имеются хлориды щелочных металлов. Расход отработанного электролита зависит от содержания примесей в шлаке. Количество отходов –

отработанного расплава и возгонов титановых хлораторов также зависит от содержания примесей в шлаке. Из приведенного примера можно увидеть принцип образования одного вида отходов - отработанного расплава титановых хлораторов. В дальнейшем исследования будем вести для определения путей переработки отходов, подобных к ОРТХ.

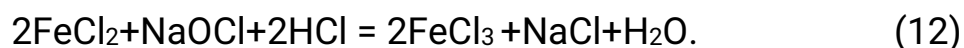
В поисках путей технологии комплексной переработки хлоридных отходов титаномагниевого производства нами были проведены сначала исследования по гидрометаллургической переработке отходов по отдельности. При этом изучены поведения компонентов отработанных расплавов титанового хлоратора и рафината (кислых стоков), полученного от извлечения скандия, во время гидрометаллургического выщелачивания и дальнейшей переработки полученного раствора. По результату проведенных исследований по переработке отдельной хлоридных отходов будем изучать их применимость для комплексной переработки нескольких твердых отходов титаномагниевого производства и определить возможность разработки технологии комплексной переработки.

### **3.1 Технологические исследования гидрометаллургической переработки отработанного расплава титановых хлораторов**

В процессе хлорирования титанового шлака примеси преимущественно превращаются в хлориды и оксихлориды и основное их количество переходит в отработанный расплав титановых хлораторов (ОРТХ) и различные хлоридные возгоны, оседающие в аппаратах системы конденсации.

При реализации существующей принципиальной технологической схемы переработки ОРТХ на УКТМК многие ценные компоненты не извлекаются в товарные продукты, теряются с вторичными отходами и загрязняют окружающую среду. Состав ОРТХ приведена в разделе 2 данной диссертации.

Нами исследована переработка ОРТХ гидрометаллургическим способом. В ходе проведения исследований сначала выщелачивали ОРТХ водой при Т:Ж=1:4 и полученный раствор подвергали к очистке. При очистке растворов от примесей изучалось окисление примесей гипохлоритом натрия, гидролитическое осаждение и фильтрация пульпы. В качестве окислителя использовали гипохлорит натрия, который является активным окислителем и может регенерироваться по разработанной схеме. В присутствии кислоты процесс окисления железа протекает по следующей реакции:



Состав раствора от выщелачивания ОРТХ был следующим, г/л: железо – 43,2; марганец – 10,1; хром – 5,4; алюминий – 3,7; магний – 9,7; кальций – 4,1; калий хлористый – 120,0; натрий хлористый – 70,0. Окисление проводили в интервале 20-100<sup>0</sup>С. При низких температурах процесс окисления протекает медленно, введенный гипохлорит блокируется образующимся на его поверхности гидроксидом железа. За счет этого процесс в сильной степени замедляется. Введение при комнатной температуре предварительно растворенного в воде гипохлорита увеличивает скорость окисления, однако в данном случае процесс сопровождается образованием гидрата и соответственно неполным окислением железа. Практический расход гипохлорита составил 50-60 г/л раствора или 120-130% от теоретически необходимого для окисления железа. Это связано с тем, что наряду с окислением железа возможно окисление марганца до четырехвалентного состояния. рН раствора при гидролитической очистке раствора от железа находился в пределах 1,5-2,5. Далее для очистки от хрома рН раствора подняли до 4,0-4,5, для очистки от марганца рН подняли до 5,5-6,0. Распределение марганца между раствором и кеком в основном определяется условиями его окисления до 4-валентного состояния. Для очистки от магния и кальция рН раствора составляло 8,0-12. При этом гидролиз магния протекает значительно легче, чем гидролиз кальция. При достижении рН 10-11 магний практически не остается в растворе. При дальнейшем поднятии рН до 12 раствор очищается от кальция до десятых долей г/л.

В таблице 7 приведены результаты опытов по гидролитической очистке растворов от железа, хрома и марганца. Опыты проводились при температурах, близких к кипению растворов с постепенной подачей нейтрализаторов (калиевой и натриевой щелочи) и предварительно окисленного гипохлоритом раствора. При этом выявлено, что гидролиз железа и хрома протекает полностью и в результате они переходят в кек.

Таблица 7 - Результаты экспериментов по гидролитической очистке растворов

№	Продолж гидролиз а, час	рН получаем ых растворов	Состав растворов, г/л			Состав кека, %			
			Fe	Mn	Cr	Fe	Mn	Cr	Прочи е
1	0,5	4,0	0,001	3,94	-	19,50	2,50	-	57,9
2	1,0	6,0	0,002	-	0,0005	13,95	-	2,0	-

3	2,0	4,0	0,025	5,80	-	17,25	2,10	-	68,2
4	1,0	6,0	0,003	-	0,01 7	14,25	-	2,0	62,0
5	1,0	4,0	0,002	5,30	-	15,75	2,33	-	68,2
6	1,0	6,0	0,001	-	0,0002	17,10	-	2,0	60,5
7	1,5	4,0	0,001	2,13	-	16,90	2,63	-	64,2
8	2,0	6,0	0,001	0,10	0,0002	16,90	4,50	-	62,0
9	2,0	5,0	0,002	0,01	-	17,10	4,40	-	61,0
10	2,0	6,0	0,003	0,30	-	17,10	4,31	-	60,5

Далее проводили фильтрацию под вакуумом. Для улучшения фильтрации пульпы повысили температуру для создания условия для образования карбонатов, ярозита и других более крупнокристаллических соединений. Результаты опытов представлены на рисунке 2.

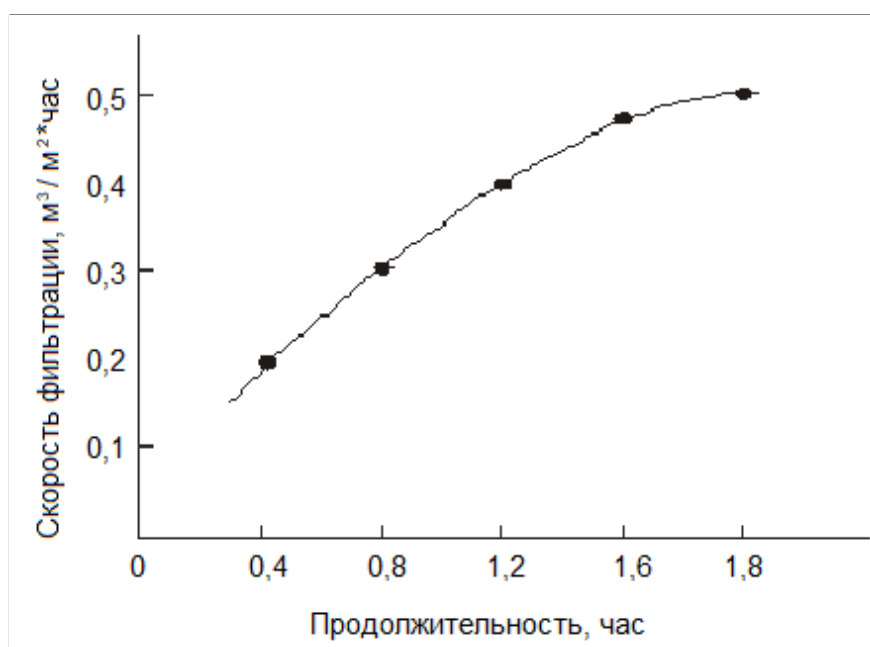


Рисунок 2 – Влияние продолжительности термообработки пульпы на скорость фильтрации

Как видно из графика, увеличение продолжительности образования пульпы, состоящего из гидроксидов металлов, в значительной степени увеличивает скорость фильтрации.

Содержащееся в исходном очищаемом хлоридном растворе железо является одним из основных по массе компонентов и его извлечение из раствора в виде малорастворимого соединения является обязательным. Выделенный железосодержащий материал может явиться самостоятельным продуктом, повышающим степень

комплексного использования титанового сырья. Нами изучена выделение железа в виде ярозита из хлоридного раствора, полученного выщелачиванием ОРТХ. Для образования ярозита необходимо подать в раствор сульфат-ион и провести окисление железа в растворе до трехвалентного состояния. Условия и результаты наших исследований по выделению соединений железа в виде ярозита из хлоридных растворов показаны в таблице 8.

Сульфат-ион может быть подан в виде серной кислоты (но при этом потребуется ее нейтрализовать до нужных для осаждения ярозита значений pH) или в виде растворимого сульфата щелочного металла (предпочтительно сульфата натрия), что не приведет к появлению в растворе новых катионов. Нейтрализацию раствора до требуемого значения pH целесообразно проводить натриевой или калиевой щелочью. Из таблицы 8 видно, что для полного выделения железа в виде ярозита необходимо вести сульфат натрия 15-20 г, при этом расход гипохлорита натрия составляет 5,75-10 г. Извлечение железа в ярозит составляет 92,7-97%.

Таблица 8 - Условия и результаты осаждения ярозита

№	Расход сульфата натрия		Расход гипохлорита		Высота осветленной части пульпы, % за время, ч			Скорость фильтрации, л/мч	Выход кека, г	Содержание железа, %	Извлечение железа, %	Цвет кека
	г	% SO <sub>4</sub> <sup>4-</sup> от Fe в р-ре	г	% от Fe в р-р	0,25	0,5	1,0					
1	0,0	0,0	5,75	115	5,0	7,1	10	260	5,53	34,2	69,5	
2	5,0	65,0	5,75	115	41,5	77,0	90,0	1380	7,66	26,9	75,8	коричн.
3	10,0	13,0	5,75	115	28,0	44,0	64,0	1430	11,45	18,9	79,6	желтый
4	15,0	195,0	5,75	115	25,0	47,0	60,0	980	12,62	19,6	91,2	желтый
5	20,0	260,0	5,75	115	23,0	42,5	61,5	905	12,83	19,9	94,0	желтый
6	25,0	325,0	5,75	115	10,2	18,6	32,0	575	13,18	19,1	92,7	горчичн

7	15,0	195,0	0,0	0,0	80,0	86,0	93,0	-	2,7	25,6	25,4	желтый
8	15,0	195,0	3,6	66,6	31,0	79,0	83,5	6000	9,4	19,9	69,0	желтый
9	15,0	195,0	5,75	115,0	27,0	46,5	68,0	1000	12,74	20,1	94,2	желтый
10	15,0	195,0	8,0	145,0	10,5	17,3	34,0	620	15,0	16,8	93,5	бурый
11	15,0	195,0	10,0	183,0	5,1	7,6	20,3	470	23,18	14,4	97,0	бурый

### 3.2 Технологические исследования по применению мембранного электролиза при переработке кислых стоков (отработанного рафината), образуемых при извлечении скандия из ОРТХ

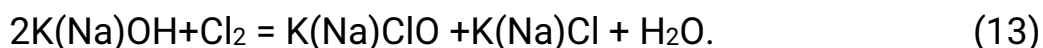
На УКТМК при извлечении скандия из отработанных расплавов титановых хлораторов образуются жидкие хлорсодержащие отходы – отработанные рафинаты (или кислые стоки). Высокая минерализация и сложный состав этих стоков значительно затрудняет их обезвреживание традиционными методами. Отсутствие технологии их переработки затрудняет увеличение производства скандия, и, кроме того, ведет к потерям целого ряда ценных компонентов, содержащихся в отходах. К таким компонентам, в первую очередь, следует отнести щелочные составляющие (калий, натрий, рубидий), содержание которых в составе отходов значительно превалирует над остальными компонентами и весьма дефицитны. В практике работы УКТМК представляет интерес применить к переработке отработанных рафинатов мембранный электролиз, который может позволить получать реагенты – калий-натриевую щелочь, газообразные продукты (хлор-газ и водород). При применении мембранного электролиза также могут быть получены нейтрализующие реагенты, необходимые для переработки рафинатов. Возможна также организация выпуска новых продуктов – отбеливателей, соляной кислоты, щелочей и щелочных карбонатов. Состав отработанного рафината (кислые стоки) приведены в разделе 2 данной диссертации.

Нами изучены теоретические основы и аппаратное оформление переработки отработанного рафината с применением мембранного электролиза (см. рис. 1 в разделе 2). В процессе изучения установлено, что для очистки рафината от двух- и трехвалентного железа начало необходимо вести гидролитическую очистку при pH=4-6, температуре 95 0С, в течение 10-20 минут. Затем пульпу фильтруем для выделения железосодержащего осадка.



Полученный раствор подвергается к гидролизу при pH=11-12 для глубокой очистки раствора от гидроксидов металлов-примесей.

Очищенный раствор подвергали мембранному электролизу в трехкамерном электролизере фильтрпрессного типа (рис. 1). Рамы электролизера были изготовлены из оргстекла. Камеры электролизера отделены друг от друга катионообменными мембранами МК-40 производства ПО «Азот». Анодом служил перфорированный лист титана, покрытый оксидами рутения и титана. В качестве катодов использовали перфорированный лист из стали. В качестве анолита в электролизер заливали очищенный раствор (рафинат). Исходный католит содержал, г/л: 64,0 K<sup>+</sup>; 11,8 Na<sup>+</sup>; 0,017 Cl<sup>-</sup>. В среднюю камеру помещали раствор с концентрацией, г/л: 68,0K<sup>+</sup>; 14,7Na<sup>+</sup>; 0,021Cl<sup>-</sup>. Через растворы щелочей барботировали хлорсодержащий анодный газ, при этом температуру раствора сдерживали в пределах 25-30 °С путем термостатирования. Таким образом, продуктами мембранного электролиза очищенного раствора рафинатов являются смешанный калий-натриевый раствор щелочи и хлор-газ. Эти продукты можно использовать для получения активного реагента-окислителя, а именно – щелочного раствора, содержащего гипохлориты калия и натрия. При взаимодействии растворов щелочей с хлором, содержащимся в анодных газах электролиза, происходит образование гипохлоритов:



### 3.3 Технологические исследования комплексной переработки хлоридных отходов титаномагниевого производства

Комплексная переработка хлоридных отходов может решить экологическую и в какой-то мере сырьевую проблему производства титана и магния. С этой целью нами была исследована возможность комплексной переработки отходов. Для этого сначала нами была составлена смесь из многих хлоридных отходов, в том числе из отработанных расплавов титановых и карналлитовых хлораторов, магниевых электролизеров, а также возгонов хлораторов и шламов магниевых электролизеров. Усредненный химический состав смеси хлоридных отходов и фазовый состав исходных хлоридных отходов по основным компонентам показан в разделе 2 данной диссертации.

В начале смесь твердых хлоридов титаномагниевого производства выщелачивали водой, слабым раствором соляной кислоты (2-3 %) и анолитом мембранного электролиза при различных соотношениях Т:Ж, температурах и продолжительности. Наиболее оптимальными оказались следующие технологические условия:

температура – 25-30°C; продолжительность 1 час; Т:Ж=1:3÷4. После выщелачивания смеси хлоридов при этих параметрах получены продукты следующего состава (по основным компонентам);

- растворы выщелачивания, г/л: 139-140 KCl; 53-55 NaCl; 26-28 MgCl<sub>2</sub>; 6-7 FeCl<sub>3</sub>; FeCl<sub>2</sub>; 3-4 Cr Cl<sub>3</sub>; 2-2,5 MnCl<sub>2</sub>; 0,02-0,05 TiO<sub>2</sub>; ~ 0,01 ZrO<sub>2</sub>;  
- кеки выщелачивания, масс, %: 7-7,5 TiO<sub>2</sub>; 1,5-1,3 ZrO<sub>2</sub>.

Для повышения эффективности дальнейших технологических переделов (гидролитическая очистка раствора, мембранный электролиз) растворы необходимо упарить с целью достижения суммарной концентрации (KCl + NaCl) до 300-350 г/л.

Гидролитическую очистку хлоридного раствора от примесей проводили гидролизом при pH=11-12. При этом из раствора в осадок выпадали практически все примеси металлов в виде их гидроксидов. Гидролитическую очистку проводили с помощью католита (сумма KOH+NaOH), получающегося при осуществлении данной технологической схемы. На очистку брали раствор после выщелачивания суммы хлоридов в объеме 350 г/л, нейтрализовывали до pH = 12. Выпавший гидратный осадок имел следующий химический состав, %: 60,5 Mg(OH)<sub>2</sub>; 15,9 Fe(OH)<sub>3</sub> 5,0 Fe(OH)<sub>2</sub>; 8,3 Cr(OH)<sub>3</sub>; 5,8 Mn(OH)<sub>2</sub>; 0,1 TiO<sub>2</sub>; ZrO<sub>2</sub>; прочие (Ca Na K и др.) – 3,45. Очищенный таким способом раствор содержал примеси Ca<sup>2+</sup> не более 5 мг/л, Mg<sup>2+</sup> не более 1 мг/л.

Очищенный раствор подвергли мембранному электролизу в электролизерах типа МК-40, являющимся наиболее дешевыми по сравнению с другими. Минимальное напряжения на электролизере определяли суммой потенциалов выделения Na – 2,7 В; К – 2,9 В; Cl<sub>2</sub> – 1,4 В. Исходя из этого электролиз проводили при напряжении 4,5-6,2В, силе тока 2-5А. Величину токовой нагрузки определяли из максимальной допустимой величины плотности тока для мембран типа МК-40, составляющей 400А/м<sup>2</sup>. Температура в электролизере поддерживалась не выше 60-70 °С. Это связано с использованием в качестве конструкционного материала органического стекла. Полученный католит (сумма KOH и NaOH) можно конвертировать в карбонаты калия и натрия, продувая через раствор углекислый газ или в гипохлориты, обрабатывая раствор щелочей газообразным хлором. При разделении щелочных элементов основывались на различной растворимости карбонатов натрия и калия. Их растворимости составляют 21,5 в 100 г для Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Образовавшуюся пульпу после перемешивания выдерживали в течение 8 часов. Это позволило отделить один элемент от другого.

#### 4 Определение оптимальных путей комплексной переработки и разработка технологии комплексной переработки твердых отходов титаномагниевого производства

Повторными лабораторными исследованиями отработаны оптимальные параметры процессов предлагаемой комплексной гидро- и электрометаллургической технологии переработки выбранных твердых хлоридных отходов, образующихся на титаномагниевого комбинате.

Таким образом, на основе традиционных путей утилизации хлоридных отходов титаномагниевого производства (таблица 9) и показаны возможные новые товарные продукты, которые можно получать из отходов УК ТМК.

Таблица 9- Утилизация отходов титаномагниевого производства

№	Наименование отходов	Пути утилизации, получаемые продукты
1	ОРТХ	Железо-окисные пигменты; хромовый концентрат
2	ОРМЭ	Калийное удобрение; в титановый хлоратор; флюс для рафинирования металлов; буровые растворы, получение искусственного карналлита
3	ШКХ (шлам карналлитового хлоратора)	Добавка в цемент
4	ВСК титановых хлораторов Кек выщелачивания ОРТХ	Красный железистый пигмент Титановый концентрат 69,1% TiO <sub>2</sub>
5	Хлоридные возгоны магниевого производства	Не перерабатываются, размываются
6	Рафинат скандиевого производства	Производство щелочей, соды, поташа, водорода и хлора при применении мембранного электролиза; выщелачивание марганцевых руд; FeCl <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
7	Кислые стоки	Соляная кислота

8	Хлор и водород мембранного электролиза	Получение чистой синтетической соляной кислоты; гидрирование титана; получение гипохлоритов
---	--	---

#### 4.1 Получение искусственного карналлита из хлоридных отходов титаномагниевого производства

По оценкам многих исследователей [39], количественный выход и состав хлоридных отходов при производстве титана и магния характеризуется следующими показателями:

- жидкие хлоридные отходы представляют собой слабую соляную кислоту и хлорированное известковое молоко. Содержание хлора в них в пересчете на 1 т титановой губки составляет около 0,1 т;
- как видно из приведенных данных, основная часть теряемых с отходами хлора, калия и магния содержится в ОРТХ;
- наиболее массообразующим компонентом отходов является хлор, который распределяется по видам отходов.

Выход и состав хлоридных отходов приведены в таблице 10.

Таблица 10 - Количественный выход и состав хлоридных отходов

Наименование отходов	Выход, т/т титановой губки	Содержание основных компонентов, % вес
Отработанный расплав титановых хлораторов (ОРТХ)	1,19– 1,5	FeCl <sub>2</sub> – 21; FeCl <sub>3</sub> – 5; Al – 1,9; KCl – 17; MgCl <sub>2</sub> – 19; NaCl – 6;
Возгоны титановых хлораторов	0,4 – 0,5	FeCl <sub>2</sub> – 15; FeCl <sub>3</sub> – 38; Al – 10; KCl – 13; NaCl – 3;
Шлам электролизеров от отстоя ШЭС	0,02–0,09	NaCl – 15; MgCl <sub>2</sub> – 5; MgO – 10; KCl – 60
Возгоны электролизеров	0,02–0,06	MgCl <sub>2</sub> – 15; NaCl –10; KCl– 65
Прочие виды твердых отходов	0,3 – 0,4	Смесь хлоридов и окислов

Распределение хлора по отходам показана в таблице 11.

Таблица 11 – Распределение хлора по отходам титаномагниевого производства

№	Наименование отходов	Распределение хлора, % вес
1	ОРТХ	55
2	Возгоны	35
3	Твердые отходы магниевого производства	4,5
4	Прочие отходы	4,5

В результате исследований нами разработана принципиальная технология комплексной переработки хлоридных отходов, а также отдельная переработка ОРТХ с получением шестиводного карналлита. Принципиальная технологическая схема комплексной переработки твердых отходов представлена на рисунке 3, а технологическая схема получения искусственного карналлита из ОРТХ в присутствии ОРМЭ на рисунке 4.

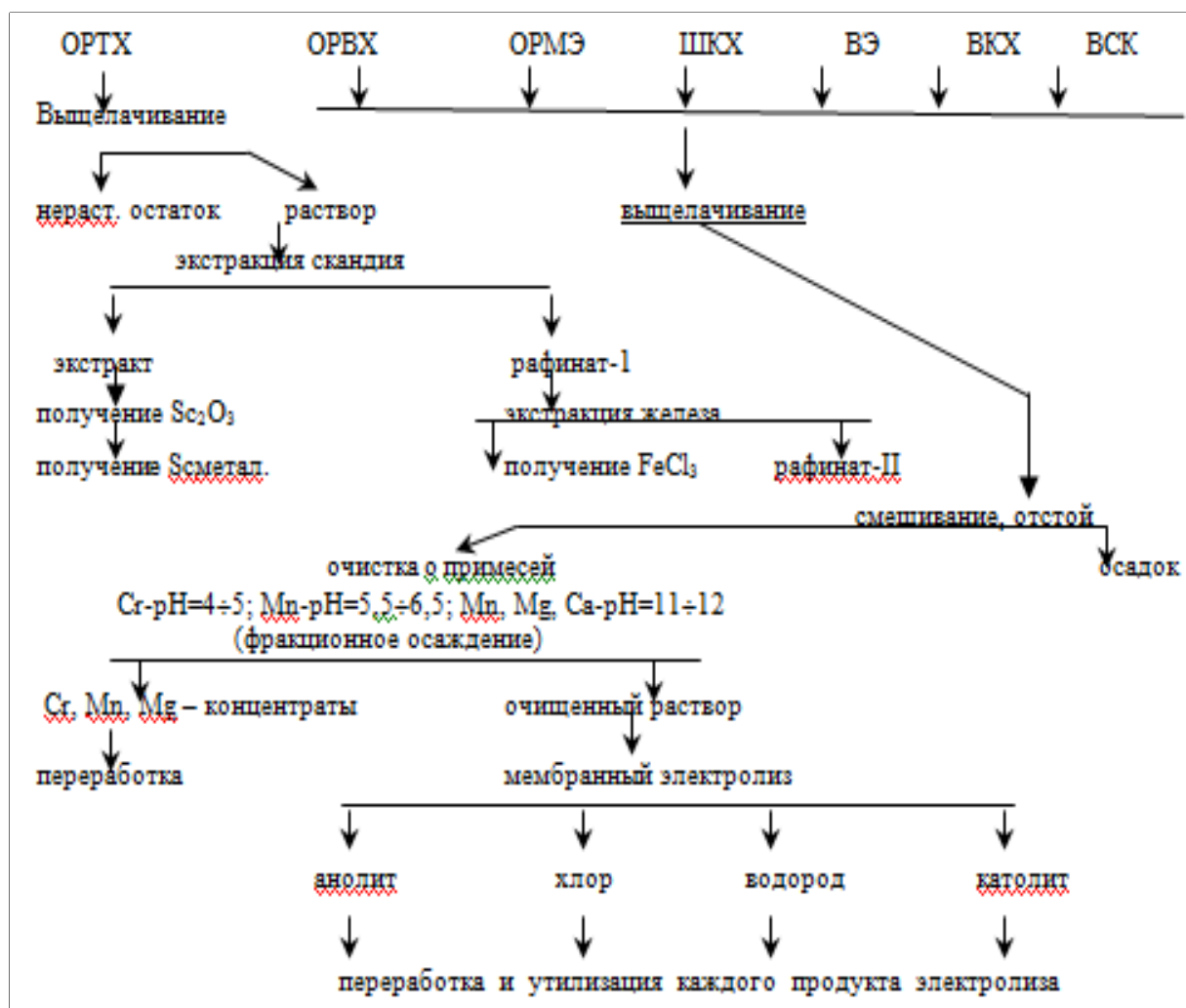


Рисунок 3 - Принципиальная технологическая схема переработки твердых хлоридных отходов титаномагниевого производства

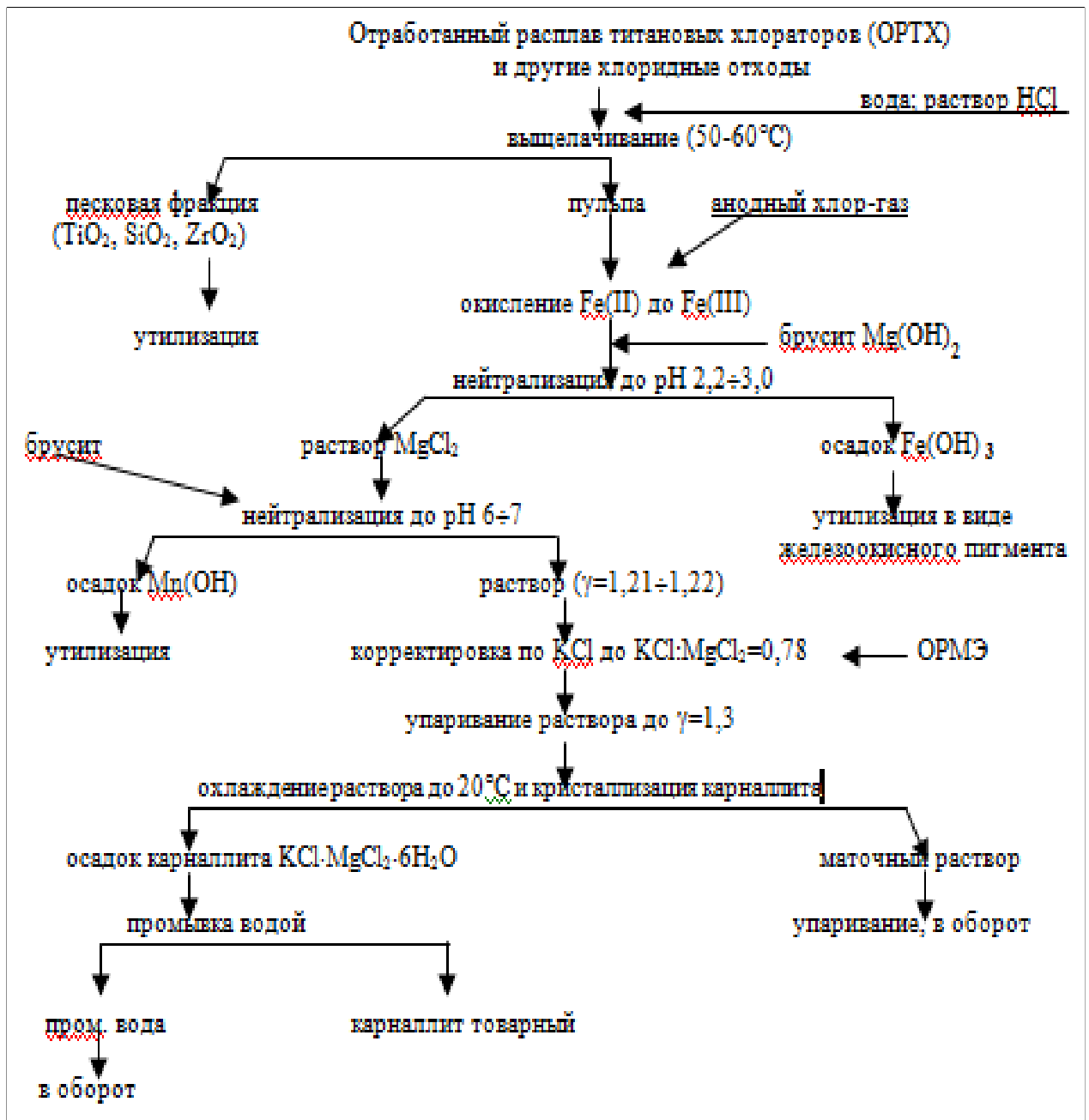


Рисунок 4 - Технологическая схема получения искусственного карналлита из ОПТХ в присутствии ОРМЭ

Основную часть отходов составляет отработанный расплав титановых хлоратов следующего состава по основным компонентам, масс %: 08 TiO<sub>2</sub>, 21 FeCl<sub>2</sub>, 5 FeCl<sub>3</sub>, 1,9 AlCl<sub>3</sub>, 17 KCl, 6 NaCl, 19 MgCl<sub>2</sub>, 2,1 CaCl<sub>2</sub>, 4,5 SiO<sub>2</sub>, 0,008B, 1,15 MnCl<sub>2</sub>, 0,52 CrCl<sub>3</sub>.

Помимо отходов для проведения операций окисления, нейтрализации и корректировки состава хлоридных растворов по магнию и калию в работе использовались следующие вспомогательные материалы:



- магнезит с содержанием в масс., %: 21,5 Mg, 2,1 Ca, 1,2 SiO<sub>2</sub>, 1,0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,3 Mn, менее 0,1 Fe, следы Na, K;

- брусит с содержанием масс. %: 37,0 – 41,3 Mg, 0,01 K, 0,19 Na, 0,22 Ca, 0,48 Fe, 0,06 Mn;

- отработанный электролит УК ТМК масс. %: 0,74 и 2,3 Mg, 38,5 и 30,0 K, 3,7 и 14,6 Na, соответственно;

- анодный хлор и техническая соляная кислота (170-220 г/л HCl).

Полученные результаты лабораторных работ и повторных исследований в лабораторных условиях показали, что извлечение основных компонентов в целевой продукт достигает 75-80%, качество полученного карналлита отвечает требованиям, предъявляемым к магниевому сырью.

Таким образом, разработанная комплексная технология переработки твердых отходов титаномагниевого производства позволяет получить из них искусственный карналлит, хлор-газ, смесь щелочей (при дальнейшей переработке смеси – соду и поташ), а также оксидов железа, титана, марганца, хрома, кремния и др. Полученные данные могут служить основой при создании производства дополнительных товаров из твердых отходов титаномагниевого производства. В результате не потребуется захоронение твердых отходов, а также на 70-80% сократится объем отходов и станет возможной организация производства товарной соды и поташа.



## 5 Технико-экономическая и экологическая оценка

Проведенные исследования теоретических основ и технологических процессов переработки отходов титаномагниевого производства сопровождается технико-экономической и экологической оценкой предлагаемой технологий.

В результате работ, выполненных в рамках данной диссертации, определена ориентировочная технико-экономическая эффективность технологии комплексной переработки твердых отходов титаномагниевого производства. Разработанная нами технология комплексной переработки твердых отходов отличается не только с возможностью утилизации накопленных отходов титаномагниевого производства, но и извлечением из них ценных компонентов, сокращением производственных расходов на захоронение отходов, уменьшением количества сточных вод и др.

В долгосрочном плане развития титаномагниевого производства является пересмотр концепции совершенствования технологии, которая должна базироваться на рациональном и более полном использовании минерального сырья. В ресурсном обосновании экономики производства должно произойти смещение центра тяжести с минерального сырья к переработке техногенных отходов УКТМК. Переход к новым технологиям переработки отходов производства позволит сберечь природное сырье.

В настоящее время ежегодно образуется до 40 тыс. тонн не утилизируемых хлоридных отходов, а общий объем отходов на трех шламонакопителях составляет более 1,5 млн. т.

Только плановые платежи за выбросы твердых, жидких, газообразных отходов и вредностей составляет 3,5-5,0 млн. тенге, а захоронение твердых отходов (с учетом герметизации траншеи полиэтиленовой пленкой и рекультивации земли) составляет минимум 500 тенге за тонну отходов, т.е. около 20 млн. тенге в год. Необходимо учесть, что в последние годы качество природного сырья ухудшилась и по мере развития титаномагниевого производства и увеличения производственной мощности, объем отходов будет расти и, соответственно, затраты на их захоронения и обслуживания также возрастут примерно в 3,5 раза.

Для развития по безотходной технологии необходим новый подход решения проблем, а именно организация дополнительного производства по комплексной переработке твердых отходов титаномагниевого производства на базе основного. Переработка собственных хлоридных отходов может в значительной мере дешевле и частично решит сырьевую проблему титаномагниевого производств. В таблице 12 приведен перечень товарной продукции, которую можно получать из твердых отходов титаномагниевого



производства. По ориентировочным расчетам ценность товарных продуктов, содержащихся в хлоридных отходах титаномагниевого производства (в том числе УК ТМК) оценивается в ~80 млн. тенге.

Таблица 12 - Товарные продукты, которые можно получить при переработке твердых отходов титаномагниевого производства по предлагаемой технологии

№	Товарный продукт	Исходное сырье (отходы, производства)
1	Щелочи (NaOH; KOH)	Скандиевый рафинат; ОРМЭ; ВСК
2	Сода Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ; поташ K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Скандиевый рафинат; ОРМЭ; ВСК
	Гипохлориты (отбеливатели)	Рафинат; ОРМЭ
3	Хлор; водород	Скандиевый рафинат; кислые стоки
4	Медный порошок	Осадки шламонакопителя № 1
5	Искусственный карналлит	ОРТХ; ВСК; ОРМЭ
6	Железный концентрат	ОРТХ
7	Марганцевый концентрат	ОРТХ
8	Хромовый концентрат	ОРТХ

Экологический эффект от разработанной технологии переработки хлоридных отходов титаномагниевого производства складывается из следующих:

- улучшение экологической обстановки в регионе;
- сокращение затрат на платежи за выброс отходов и вредностей;
- сокращение затрат на захоронение отходов и рекультивацию земель.

Расходы на создания нового производства по переработке отходов окупится за счет прибыли от выпуска товарной продукции за два года.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование хлорной технологии для производства титана и магния сопровождается с выделением отходов в больших объемах, которые накапливаются в недрах земли, загрязняя территорию заводов, а также отравляя население близ расположенных жилых пунктов. По агрегатному состоянию их можно разлить на твердые, жидкие и газообразные, среди них объем твердых хлоридных отходов превышает норму, занимая огромную территорию. В составе этих твердых хлоридных отходов содержатся хлориды щелочных и щелочноземельных металлов, РЗЭ и многие ценные компоненты.

С момента накопления проводились множество научных работ по лабораторным исследованиям, опытно-промышленным испытаниям с целью переработки либо утилизации указанных твердых отходов. В результате этих многочисленных исследований ни одна из этих работ не была внедрена в промышленность. Причиной этому могли служить наличие еще богатых природных руд в момент проведения этих научно-исследовательских работ, что по сравнению с ними эти отходы представлялись не имеющим ценность при использовании их в качестве исходного сырья для производства ценных составляющих, а также трудоемкость применяемых процессов, что было затратно предприятию их переработка и утилизация, чем их захоронения.

Также необходимо отметить, что из числа внедренных на производства процессов, предназначенных для переработки и утилизации отходов, практически все были выведены из производственного цикла, видимо опять по той причине, что предприятию стало невыгодно перерабатывать эти твердые отходы, а было легче их закапывать на могильниках или растворить в воде и выпустить сточные воды в ближайшие водоемы, загрязняя не только литосферу, но и гидросферу нашей планеты. Кроме того, свою роль сыграла еще то, что почти все заводы и фабрики, которые вовлечены на обогащения и производства металлов из природного сырья, были переведены в руки иностранных инвесторов, которые пользуясь отсутствием контроля со стороны государства, экономят каждый расход, в том числе на правильное захоронения производственных отходов, на финансирование научно-исследовательских работ по переработке и утилизации отходов производства, а также внедрения лучших разработок в производство.

Необходимо отметить, что многие разработки, проведенные в советское время, заканчивали свои исследования с рекомендацией использовать эти твердые хлоридные отходы как добавки в строительные материалы (в основном, цемент). Но при этом теряются многие ценные компоненты в их составе. В результате



единственным правильным решением было захоронение (закапывание) этих отходов, с целью создать их запасы до неопределенного времени.

В связи с этим, нами были проведены поиск путей комплексной переработки твердых хлоридных отходов титаномагниевого производства с целью извлечения из них ценных составляющих, и помочь разгрузить окружающую среду из вредных производственных отходов.

Целью поиска путей и определения способа комплексной переработки твердых отходов титаномагниевого производства нами были проведены литературный обзор для изучения состояния титаномагниевого производства и уровня образования отходов в них. Литературный обзор показал, что несмотря на неоднократные поиски и попытки разработки эффективной технологии их переработки, эти отходы продолжают накапливаться на территории заводов, загрязняя атмосферу, гидросферу и литосферу местности.

Кроме того, нами экспериментально было изучено состав и некоторые свойства ряда отходов титаномагниевого производства, проведены технологические исследования по определению путей отдельной и комплексной переработки отходов, а также были проведены ряд опытов по определению оптимальных параметров некоторых гидрометаллургических процессов, применяемых нами при комплексной переработке отходов.

В результате было предложено нами принципиальная технология комплексной переработки отходов титаномагниевого производства, также были оценены технико-экономические показатели предлагаемой технологии.

Для эффективной переработки твердых отходов производства, содержащих в своем составе хлориды щелочных и щелочноземельных металлов, оксидов титана, циркония, железа, РЗМ и др. предлагаем использовать гидрометаллургические процессы, в том числе водное выщелачивание, осаждения с изменением рН раствора, гидролиз, мембранный электролиз. При этом в качестве продукта получили гидратный осадок, содержащий ионы калия и натрия. В дальнейшем его можно использовать в качестве исходного продукта для производства из них соды и поташа (при обработке их смеси углекислым газом), щелочь или окислитель и другие товарные продукты. После дополнительного исследования установлено возможность разработки принципиальной технологической схемы для комплексной переработки твердых отходов титаномагниевого производства. Также выполнена экологическая и технико-экономическая оценка предлагаемой технологии.

Таким образом, задачи поставленные для выполнения научно-



исследовательских работ по теме диссертации были выполнены в полном объеме.





## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Гармата В.А., Петрунько А.Н., Галицкий Н.В. и др. Титан. М.: Металлургия, 1983.-558 с.
- 2 Байбеков М.К., Попов В.Д., Чепрасов И.М. Производство четыреххлористого титана. М.: Металлургия, 1987. - 128 с.
- 3 Худайбергенов Т.Е. Металлургия легких металлов. (учебник) – Алматы: КазНТУ, 2001, 235 с.
- 4 Худайбергенов Т.Е. Комплексная хлорная технология переработки сырья цветных и редких металлов и экологически целесообразная утилизация хлоридных отходов. (монография) Алматы. Каз госИНТИ. 2000. 68 с.
- 5 Худайбергенов Т.Е. (учебное пособие). Титаномагнелиевое производство. Технология переработки промпродуктов и отходов. Алматы, ИПФ S & K, 1996 178 с.
- 6 Денисов С.И., и др. В сб. «Металлургия и химия титана» // -М.: Металлургия.-1968, т. 11.-С. 18-22.
- 7 40 Тарасов А.В. Металлургия титана // - М.: ИКЦ «Академкнига», 2003. – С.79-83.
- 8 Шаяхметов Б.М., Худайбергенов Т.Е., Чайковский С.Н. Основные вехи развития научно-технического прогресса на УКТМК (1965-1995 г.г.) Монография. Алматы: ИИА «Айкос», 1999.
- 9 Шевко В.М., Худайбергенов Т.Е., Мельник М.А. Хлоридная и хлорная переработка некондиционных руд и промпродуктов цветной металлургии. Алматы, «Познание» 1995, 139 с.
- 10 Кудрявский Ю.П. Комплексная переработка возгонов титановых хлораторов // Цветные металлы. 1998. № 7. С. 54-58.
- 11 Стрелец Х.И. Электролитическое получение магния. М.: Металлургия, 1972.-336 с.
- 12 Лебедев О.А. Производство магния электролизом. М.: Металлургия, 1988.-288 с.
- 13 Щеглов В.И., Лебедев О.А. Электролитическое получение магния. -М.: Изд. Дом "Руда и металлы", 2002. 368 с.
- 14 Шур О.А. Разработка мероприятий по утилизации твердых хлоридных отходов производства магния: Автореф. канд. диссертации. М., 1992. -16 с.
- 15 Эйдензон М.А. Металлургия магния и других легких металлов. М.: Металлургия, 1974.-С. 110-111.
- 16 Свалов Г.Н. Исследования в области переработки отработанного электролита магниевоего производства на удобрение: Автореф. канд. диссертации.-Л., 1970.-29 с.
- 17 Беляев Г.Н., Попова Т.Е., Беляева Г.Т. и др. Применение магниевых удобрений на легких почвах дерново-подзолистого типа. Свердловск, 1982.



18 Беляев Г.Н. Эффективность калийно-шламовых и калийно-магниевых удобрений из калийных солей Верхнекамского месторождения // Калийные удобрения в условиях интенсивного земледелия. М., 1984. - 87 с.

19 А.с. 1065341 СССР. ЖИ С 04 В 1/06. Способ получения известковой суспензии / Зозуля А.Ф., Телигенко В.А., Вородилов К.Н. и др. // Открытия. Изобретения. 1984. № 1.

20 Получение удобрений из отходов магниевого производства / Белкин Г.И., Старцев В.А., Грибов В.И. и др. // Цв. Metallургия. 1988. № 10

21 Беляев Г.Н., Беляева Г.Т., Грибов В.И. и др. // Химизация сельского хозяйства, 1988. №4. С.67-69.

22 Пат. 138041 ПНР, ЖИ С 05 Д 5/00. Магниевый препарат, предпочтительно для сельского хозяйства, и способ его получения.

23 А.с. 1173768 СССР. Способ переработки хлоридных отходов титанового производства / Баранак И.А., Дейнега А.Я., Стремиллова Н.Н. и др.

24 Модифицирование высокопрочной стали отходами титанового производства / Черепинский Л.Б., Федьков Г.А., Федьков В.А., Минакова В.И. // Цв. Metallургия. 1986. № 3. С.53-54.

25 Доценко С.Н., Демедянюк Л.М. Спектрографическое определение хрома и марганца в **цульпах** и хлоридах пылевых камер // Обезвреживание и переработка отходов титано-магниевого производства. Запорожье, 1986. С.18-22.

26 А.с. 1358418 СССР, ЖИ С 22 В 34/12. Способ переработки хлоридных возгонов титанового производства / Петрунько А.Н., Стремиллова Н.Н., Силаков Г.И. и др.

27 Худайбергенов Т.Е., Евсеев Ю.Н., Сафонов А.В., Золотавин В.П. Технологический регламент «Технология переработки скандиевого рафината УКТМК (по сокращенной схеме)» КазНИПИЦветмет, Алматы, 1992, 24 с.

28 Евсеев Ю.Н., Сафонов А.В., Жаксыбаев А.Н., Худайбергенов Т.Е., Шаяхметов Б.М., Жолбарысов Ж.Т. Современное состояние проблемы мембранного электролиза водных солевых систем // Сб. науч. трудов «Переработка полупродуктов и отходов химико-металлургических производств», КазНИПИЦветмет Алматы, 1994, с. 3-12.

29 Сафонов А.В., Жолбарысов Ж.Т., Шаяхметов Б.М., Худайбергенов Т.Е., Чепрасов С.Б. Влияние соединений магния кальция и железа на свойства катионитовых мембран // Там же с. 53-62.

30 Худайбергенов Т.Е., Шаяхметов Б.М., Жаксыбаев А.Н., Несипбаев Р.Р., Жолбарысов Ж.Т., Евсеев Ю.Н., Сафонов А.В. Эколого-экономическая оценка использования хлоридных отходов

производства УКТМК. // Сб. научн. трудов КазНИПИЦветмет «Переработка полупродуктов и отходов химико-металлургических производств», Алматы, 1994, с. 17-28.

31 Сафонов А.В., Жолбарысов Ж.Т. Шаяхметов Б.М., Жаксыбаев А.Н., Худайбергенов Т.Е. Регенерация щелочных компонентов из хлоридных отходов мембранным электролизом в трехкамерной системе // Там же, с. 35-45.

32 Сафонов А.В., Шаяхметов Б.М., Худайбергенов Т.Е., Жолбарысов Ж.Т. Исследования по переработке хлоридных отходов электромембранным способом в двухкамерной системе // Сб. научн. Трудов КазНИПИЦветмет «Переработка полупродуктов и отходов химико-металлургических производств», Алматы, 1994, с. 75-82.

33 Шаяхметов Б.М., Сафонов А.В., Евсеев Ю.Н., Федоров С.М., Худайбергенов Т.Е., Чикоданов А.И. Опытные испытания процесса конверсии хлорсодержащих стоков с получением щелочей на УКТМК // Там же, с. 90-96.

34 Романов Л.Г., Худайбергенов Т.Е. Некоторые проблемные вопросы развития цветной металлургии Республики Казахстан // Вестник КазНТУ, № 1, 1995, с. 19-22.

35 Баимбетов Б.С., Спитченко В.С., Худайбергенов Т.Е. К вопросу очистки растворов от переработки отходов титановых хлораторов // Вестник КазНТУ № 2, 1995, с. 20-23.

36 Худайбергенов Т.Е. Выделение соединений железа типа ярозита из хлоридных растворов УКТМК // Вестник КазНТУ № 3, 1995, с. 49-52.

37 Худайбергенов Т.Е., Сулейменов Э.Н. Использование структурных преобразований в конденсированных системах для интенсификации получения тетрахлорида титана // Вестник КазНТУ, № 1, 1996, с. 61-67.

38 Худайбергенов Т.Е., Шаяхметов В.М. Проблемы экологии при производстве титана и магния и пути их решения // материалы 1-го Международного конгресса – «Экологическая методология возрождения человека и планеты Земля», часть II, с. 92-96, 21-25 апреля 1997, Алматы.

39 Шаяхметов Б.М., Чикоданов А.М., Чепрасов А.М., Чайковский С.Н., Семичев В.И., Худайбергенов Т.Е. Усовершенствование технологии хлорирования титансодержащего сырья с повышенным содержанием примесей // Труды междунар. научно-практ. конф. «Горное дело в Казахстане. Состояние и перспективы», 4-7 сент. 2000 г., Алматы, вып. 2.

40 Шаяхметов Б.М., Чикоданов А.И., Ткаченко П.П., Чепрасов А.И., Чайковский С.Н., Худайбергенов Т.Е. Переработка хлоридных отходов титано-магниевого производства с получением карналлита // Труды Первой международной научно-практической конференции

«Горное дело в Казахстане». Состояние и перспективы». Алматы. 4-7 сентября 2000. С. 607-609.



## ПРИЛОЖЕНИЕ А



## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

