Есенгазиев Азамат Муратович, PhD

E-mail: esengazyev@yandex.ru

ORCID: 0000-0002-4989-4119

Казахский национальный исследовательский технический
университет имени К.И. Сатпаева

Ультаракова Алмагуль Амировна, к.т.н.

Институт металлургии и обогащения

г.Алматы, Казахстан

ОБЗОР СПОСОБОВ ПЕРЕРАБОТКИ ХЛОРИДНЫХ ОТХОДОВ ТИТАНО-МАГНИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Yessengazyev Azamat Muratovich

E-mail: esengazyev@yandex.ru

ORCID: 0000-0002-4989-4119

Satbayev University

Ultrakova Almagul Amirovna, Candidate of Technical Sciences

Institute of Metallurgy and Ore Benefication

City Almaty, the Republic of Kazakhstan

REVIEW OF METHODS FOR PROCESSING CHLORIDE WASTES OF TITANIUM-MAGNETIC PRODUCTION

Annotation: The problem of chloride wastes formed in the production of spongy titanium from ilmenite concentrates in the process of Kroll and metallic magnesium by electrolysis from natural carnallite is considered. Technogenic chlorinated wastes represent a significant danger to the environment, polluting soils and natural waters when they are released into the atmosphere, when acidic industrial wastewater is discharged into water bodies, when solid wastes are placed in sludge storages. An overview of ecologically safe, economically viable technologies for the processing of chloride wastes is presented, which showed the possibility of extracting scandium, niobium and returning to the production of titanium and magnesium. In connection with the depletion of mineral raw materials sources of rare metals, processing of man-made waste is relevant and promising.

Key words: chloride waste, carnallite, scandium, niobium, potassium, magnesium, chlorination, leaching

Аннотация: В статье рассмотрена, проблема хлоридных отходов, образующихся при получении губчатого титана из ильменитовых концентратов в процессе Кролля и металлического магния электролизом из природного карналлита. Техногенные хлорсодержащие отходы представляют значительную опасность для окружающей среды, загрязняя почвы и природные воды при выбросах их в атмосферу, при сбросе образующихся кислых промышленных сточных вод в водные объекты, при размещении твердых отходов в шламохранилищах. Представлен обзор экологически безопасных, экономически оправданных технологий по переработке хлоридных отходов, который показал возможность извлечения скандия, ниобия и возврат в производство титана и магния. В связи с истощением минеральных сырьевых источников редких металлов переработка техногенных отходов является актуальной и перспективной.

Ключевые слова: хлоридные отходы, карналлит, скандий, ниобий, калий, магний, хлорирование, выщелачивание

На сегодняшний день крупнейшими производителями титановой губки являются шесть стран, в порядке производства: Китай, Япония, Россия, Казахстан, США и Украина [1]. В 2014 году Китай предоставил 34% титановой губки, производимой по всему миру, причем общая производственная мощность достигала 150 000 тонн в год [2,3].

Процесс Kroll является основным методом получения титановой губки во всех странах мира – производителях титановой губки [4], который заключается в магнийтермическом восстановлении тетрахлорида титана при 850 °С. Для проведения процесса в производственную цепочку включено производство металлического магния электролизом из его расплавленных солей. Наибольшее распространение получил карналлит, который предварительно обогащают и обезвоживают. Таким образом, образуется значительное количество хлоридных отходов.

Данные промышленные отходы представляют опасность для окружающей среды, загрязняя почвы и природные воды при выбросах их в атмосферу, при сбросе формирующихся промышленных сточных вод в водные объекты, при размещении твердых отходов в шламохранилищах [5].

Шламы карналлитовых хлораторов магниевого производства на сегодняшний день являются не утилизируемыми отходами. Шламохранилища являются явными и потенциальными источниками экологической опасности. В результате миграции химических веществ, содержащихся в металлургических шламах, с территории их размещения происходит загрязнение почвы, грунтовых и поверхностных вод, а также выделение промышленной пыли в атмосферу при их высыхании.

В связи с изложенным, а также учитывая, что объемы производства титана и магния в ближайшей перспективе не будут сокращаться в силу стратегического значения этих материалов, разработка экологически безопасных, экономически оправданных и проверенных в производственных условиях методов утилизации и обезвреживания указанных промышленных отходов с целью минимизации отрицательного воздействия данных производств на окружающую среду является актуальной задачей [16-18].

Отходы титанового производства, отработанный плав титановых хлораторов, несмотря на их многокомпонентность и сравнительно невысокое содержание скандия (0,01-0,03 %), являются весьма удобным и перспективным сырьем для извлечения данного металла. Это обусловлено тем, что большая часть скандия (75-80 %) находится в легковскрываемой форме, в виде хлорида. Поэтому выщелачивание отходов при $T:Ж \geq 1,8$ может быть осуществлено водой или различными оборотными промывными растворами. Для того чтобы с кислыми растворами не терялся торий и продукты его распада была предложена и испытана в опытно-промышленном масштабе комбинированная осадительно-сорбционная технология, заключающаяся в предварительном осаждении из исходного раствора гидроксидов хрома, скандия, титана, циркония, тория и продуктов его распада [6].

По приведенной [7] стандартная технология извлечения скандия заключается в следующем. Отработанный плав титановых хлораторов отходы производства тетрахлорида титана содержащий 0,01-0,03 % оксида скандия, выщелачивают в слабом растворе (20-40 г/дм³) соляной кислоты. Скандий, находящийся в отработанном преимущественно в виде хлорида, переходит в раствор, который подвергают фильтрации, корректировке по содержанию хлоридов железа (оптимальная концентрация хлорного железа в растворе 5-10 г/дм³) и затем направляют на экстракцию. Экстракцию скандия осуществляют 70 %-ным раствором трибутилфосфата (ТБФ) в керосине. Органическую

фазу, обогащенную скандием, обрабатывают для отмывки от примесей крепкой (220-240 г/дм³) соляной кислотой, затем скандий переводят в водную фазу (резэкстракт) с помощью 7 %-ного раствора соляной кислоты. Из резэкстракта щавелевой кислотой осаждают оксалаты скандия и других металлов, полученную пульпу фильтруют, осадок оксалатов сушат и прокаливают при 700 °С и получают технический оксид скандия, содержащий 40-60 % оксида скандия.

Результаты совершенствования стандартной технологии приведены в работе [8]. В качестве растворителя отработанного расплава титановых хлораторов были апробированы соляная кислота, вода и серная кислота. Установлено, что максимальная степень извлечения скандия в раствор при использовании серной кислоты и превышает извлечение в соляную кислоту в 1,5 раза.

На АО «Усть-Каменогорский титано-магниевый комбинат» (АО «УКТМК») (Республика Казахстан) при максимальной загрузке мощностей ежегодно образуется до 76 тыс. т хлоридных отходов, общий объем отходов на трех хвостохранилищах составляет более 1,5 млн. тонн. Хлоридные отходы предприятия включают в себя: отработанный расплав титановых хлораторов (ОРТХ) 30000 т – 39,5 %; отработанный расплав ванадиевых хлораторов (ОРВХ) 3000 т – 3,9 %; отработанный расплав хлоркалиевого электролита (ОХКЭ) 30000 т - 39,5 %; отработанный расплав хлормagneвского электролита (ОХМЭ) 6000 т - 7,9 %; шламы карналлитовых хлораторов (ШКХ) – 2000 т – 2,6 %; возгоны электролизеров (ВЭ) 500 т – 0,7 %; возгоны карналлитовых хлораторов (КХ) 500 т – 0,7 %; возгоны пылевых камер системы конденсации титановых хлораторов (ПК) 4000 т – 5,2 % [9].

С хлоридными отходами АО «УКТМК» теряются калий, магний, ниобий, тантал, скандий, марганец, хром и другие ценные металлы. В отходах титаномagneвского производства содержатся также рубидий и цезий, распределение которых по промпродуктам и отходам недостаточно изучено.

В АО «Институт металлургии и обогащения» (АО «ИМиО») совместно с АО «УКТМК» на протяжении ряда лет проводятся исследования по переработке хлоридных отходов титано-магниевого производства. Разработана перспективная технология термовакуумной регенерации металлического магния из солевых хлоридных отходов печи непрерывного рафинирования (ПНР). Содержание металлического магния в шламе ПНР в виде корольков (1-5 мм) 10-40 мас. %. Выбраны оптимальные условия сублимации магния: температура 1030 °С и выдержка 1 час. При этом получен магниевый конденсат (выход 32,4 %), состава мас. %: 99,87 Mg, 0,003 Fe, 0,01 Si, 0,001 Al, 0,1 Ca, 0,001 Mn, 0,001 Na, 0,001 K, 0,001 Cu, 0,01 Ti [10].

Проведены полупромышленные испытания разработанной технологии в цехе дистилляции и восстановления тетрахлорида титана АО «УКТМК».

Сквозное извлечение магния в возгоны составило 90,2 %, ориентировочный годовой экономический эффект – 600 тыс. долл. США. При возгонке магния из хлоридных отходов при температуре 850-900 °С получается достаточно чистый конденсат металла, содержащий 99,9 % магния. Такой магний можно использовать и как товарный в виде чушек, и как восстановитель для перевода тетрахлорида титана в губку.

В работе [11] приведены результаты исследования возможности регенерации карналлита из отработанного расплава титановых хлораторов (ОРТХ) и шламы магниевое производство: шламы печи непрерывного рафинирования магния (ПНР), шламы

магниевого электролизера хлормagneйной схемы (ШМЭХС), шлам магниевого электролизера карналлитовой схемы (ШМЭКС).

Содержание хлоридов калия, магния и натрия приведены на рисунке 1

Рисунок 1 - Содержание KCl, MgCl₂, NaCl в хлоридных отходах АО «УКТМК»

Основной целью разработанной технологии было получение солевого раствора с карналлитовым модулем $KCl/MgCl_2 = 0,8-1,0$. При водном выщелачивании шламов ПНР и ШМЭКС получены растворы с высоким содержанием примесей марганца, что делает их непригодными для дальнейших исследований. Установлено, что при выщелачивании хлоридных отходов водой раствор имел карналлитовый модуль 2,0-2,9. Кроме того, раствор загрязнен железом, кремнием, марганцем и алюминием.

Для насыщения растворов выщелачивания магнием и одновременной очисткой от примесей использовали шламы магниевых электролизеров. На первом этапе получали раствор водного выщелачивания с pH 1,2-1,8, который укрепляли соляной кислотой до значения pH 0,5. Затем порционно вводили ШМЭХС до pH 6,8-7,6. Данный прием позволяет осадить примесные металлы и практически полностью растворить оксид магния ШМЭХС, что обеспечивает требуемый карналлитовый модуль 0,8-1,0. Полученный солевой раствор имел состав, г/дм³: Ti 0,0001-0,0004; Fe 0,001-0,003; Si 0,026-0,033; Mn 0,04-0,06. Выпариванием и кристаллизацией из раствора был получен карналлит, соответствующий требованиям ГОСТ 16109-70.

По данным АО «УКТМК» проведен анализ распределения ниобия в твердых отходах процесса хлорирования титановых шлаков, который показал, что наибольшее содержание ниобия находится в возгонах пылевых камер (ПК) титанового хлоратора от 0,26 до 0,6 %. Разработанный способ [12,13] извлечения ниобия из ПК, состава мас. %: 0,7 Nb; 2,8 Ti; 8,2 Fe; 6,3 K; 0,4 Mg; 2,5 Na; 0,27 Cr; 8,4 Al; 0,9 SiO₂; 0,44 Mn, включает выщелачивание 5 % раствором серной кислоты при соотношении Т:Ж=1:10, температуре 100 °С, продолжительности выщелачивания 2 ч. Состав кека, мас. %: 1,87 Nb; 16,2 Ti; 7,9 Fe; 0,3 Si; 0,1 Cr; 0,2 Mn; 0,7 Al. Извлечение ниобия в кек составило 99,5 %, титана 73,3 %, железа 6,7 %.

В кек переходят помимо титана и ниобия и другие примесные компоненты, которые необходимо отделить от основных металлов. Эффективным методом для этого является процесс хлоридовозгонки, который позволяет перевести в возгоны ниобий, титан в виде хлоридов и таким образом отделить их от большинства примесей. Шихта состояла

из кека 89,1 % и антрацита 10,7 %, в качестве связующего компонента при гранулировании использовали сахарную патоку в количестве 0,2 % от веса шихты.

Установлены оптимальные параметры процесса: расход хлора 0,2 дм³/мин, температура 750 °С, время 120 минут. Извлечение ниобия в возгоны составило 95,2 %. Полученные хлоридовозгоны подвергали гидролитической обработке с получением осадка состава, мас. %: 20,16 Nb; 25,8 Ti; 0,7 Fe; 0,42 Si; 0,86 Al; 0,046 Mn. Извлечение ниобия в осадок составило 98,8 % [14]. Полученный осадок может быть переработан с получением чистого пентаоксида ниобия по известным методикам.

Полученный раствор выщелачивания ПК состава, г/дм³: 12,4 Fe; 4,1 Al; 2,5 Mn; 42 SO₄²⁻; 7,5 K; <0,1 Mg; 3,2 Na очищали обожжённым оксидом кальция. Из очищенного раствора состава, г/дм³: 0,01 Fe; 0,03 Al; 0,04 Mn; 0,01 SO₄²⁻; 24,4 KCl; 156,0 MgCl₂; 4,3 NaCl выделяли карналлит [15].

В настоящее время АО «УК ТМК» продолжает работы по обезвреживанию и утилизации промышленных хлорсодержащих сточных вод титаномagneйского производства с целью получения компактного осадка и жидкой фазы, пригодной для использования в водообороте предприятия. В отличие от существующей технологии реагентной очистки промстоков титаномagneйского производства, основанной на методе осветления промышленных сточных вод отстаиванием в шламонакопителях, предлагается изменение условий реагентной очистки промстоков (кислотности жидкой среды), применение процесса декантации с использованием метода центрифугирования и термических методов деминерализации с использованием способа вакуумного выпаривания фугата. Такая технология позволяет значительно сократить количество твердых остатков и способствует созданию более эффективного замкнутого цикла водоснабжения.

Из вышеизложенного следует, что для предприятий, производящих губчатый титан, в шламоотвалах которых скопилось значительное количество хлорсодержащих отходов, весьма актуальной задачей является разработка новых технологических схем и процессов переработки хлоридных отходов, позволяющих извлекать все ценные компоненты.

Для обоснования рациональности таких приемов необходимо проведение дополнительных научно-исследовательских работ, проектирование и строительство пилотных установок для комплексной переработки сырья.

ЛИТЕРАТУРА

1. <http://www.ereport.ru/articles/commod/titanium.htm>, дата обращения 13.09.2018
2. Qiongsa Liu, Phil Baker, Hanyue Zhao. Titanium sponge production technology in China / Proceedings of the 13th World Conference on Titanium. San Diego, California, USA, August, – 2015. P.177-182.
3. Feng Gao, Zuoren Nie, Danpin Yang, Boxue Sun, Yu Liu, Xianzheng Gong, Zhihong Wang. Environmental impacts analysis of titanium sponge production using Kroll process in China // Journal of Cleaner Production 2018. Vol. 174, P.771-779. doi: 10.1016/j.jclepro. – 2017.09.240.
4. Червоний И.Ф., Листопад Д.А., Иващенко В.И., Сорокина Л.В. О физико-химических закономерностях образования титановой губки // Научные труды «Донецкий национальный технический университет». – Донецк, Metallurgy. 2008. Вып. 10 (141). – С. 37-46.

5. Теплоухов А.С. Предотвращение загрязнения водных объектов отходами титано-магниевого производства// автореферат дисс. канд. техн. наук. 2005. – 143 с.
6. Кудрявский Ю.П., Волков В.В. Концентрирование скандия и тория из отходов производства тетрахлорида титана, их разделение и очистка /Сборник научных трудов Обезвреживание и переработка отходов титано-магниевого производства Запорожье, 1987. –С.30-37.
7. Пат. 2068392 РФ Способ извлечения скандия из отходов производства тетрахлорида титана // Кудрявский Ю.П., Волков В.В., Яковенко Б.И., Бондарев Э.И. опубл. 27.10.1996
8. Жиналина А.С., Каленова А.С. Извлечение скандия из отходов титано-магниевого производства и выбор оптимального растворителя // Междунар. научно-практ. конф. «Шаг в будущее: научный и практический опыт развития, научные гипотезы, новизна и апробация результатов исследований в экономике, управлении проектами, педагогике, праве, истории, культурологии, искусствоведении, растениеводстве, биологии, зоологии, химии, политологии, психологии, медицине, филологии, философии, социологии, математике, технике, физике, информатике, градостроительстве. - Санкт-Петербург, 2015. – С. 67-69
9. Худайбергенов Т.Е., Шаяхметов Б.М., Жаксыбаев А.Н., Несипбаев Р.Р. Эколого-экономическая оценка использования хлоридных отходов производства на УКТМК // Сборник научных трудов КазНИПИцветмет: Переработка полупродуктов и отходов химико-металлургических производств. – Алматы, – 1994. – С. 17-28.
10. Пат. №25952 РК. Способ вакуумтермической переработки шлама печи непрерывного рафинирования магния / Найманбаев М.А., Павлов А.В., Ультаракова А.А., Уласюк С.М., Онаев М.И. Опубл. офиц. бюл. Промышленная собственность МинЮст РК 15.08.2012, №8.
11. Инновационный патент РК №19275 РК. Способ получения искусственного карналлита / Степаненко А.С., Алжанбаева Н.Ш. Опубл. 15.04.2008, бюл. №4.
12. Предпатент №16460 РК. Способ переработки твердых хлоридных возгонов титанового производства / Степаненко А.С., Павлов А.В., Кенжалиев Б.К., Абишева А.Е., Чепрасов А.И., Чайковский С.Н., Ушаков А.М., Халелов А.М., Стукач М.А. 2005, бюл. №11.
13. Инновационный патент РК № 27912. Способ переработки возгонов титановых хлораторов / Ультаракова А.А., Найманбаев М.А., Онаев М.И., Уласюк С.М., Халелов А.М., Алжанбаева Н.Ш. Опубл.25.12.2013, бюл. №12.- С. 22.
14. Инновационный патент РК № 22784 Способ извлечения ниобия из отходов титанового производства / Найманбаев М.А., Павлов А.В., Онаев М.И., Женисов Б.Ж., Халелов А.М. Опубл. 16.08.2010, бюл. №8.
15. Utlarakova A.A., Naymanbaev M.A., Onayev M.I., Alzhanbayeva N.Sh. Processing of chloride waste of titanium-magnesium production // XV Balkan Mineral Processing Congress. – Sozopol, Bulgaria, June 12-16, – 2013. –P.1002-1004.
16. Есенгазиев А. М., Ультаракова А. А., Кенжалиев Б. К., Бернс П., Улдаханов О.Х. Исследование физико-химических свойств хлоридных отходов титано-магниевого производства. 2018-09-28 | conference-paper. <https://doi.org/10.31643/2018-7.11>
17. K. Kh. Nussupov, N. B. Beisenkhanov, I. K. Beisembetov, Bagdaulet Kenzhaliyev, B. Zh. Seitov, E. Dulatuly, D. I. Bakranova. The formation of Ti_xNy and Ta_xNy-based diffusion barriers. Materialstoday: Proceedings, 2017. Volume 4, Issue 3, Part A, 2017, P. 4534-4541 <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.04.026>
18. Bagdaulet Kenzhaliyevich Kenzhaliyev, Renata Ramilevna Iskhakova and Zamzagul Duisenovna Dosymbayeva. Sorption extraction of noble and non-ferrous metals from process leaching solutions, American Journal of Applied Sciences. Volume 12, Issue 11, P. 875-884. 2015. <https://doi.org/10.3844/ajassp.2015.875.884>