



ЦИТ: ua317-074 DOI: 10.21893/2415-7538.2017-07-1-074

УДК 669.295.015.3.054.001.1

**ПРО КОМПЛЕКСНУ ПЕРЕРОБКУ ХЛОРИДНИХ ВІДХОДІВ  
ВИРОБНИЦТВА ТЕТРАХЛОРИДУ ТИТАНУ  
ABOUT THE COMPLEX PROCESSING OF CHLORIDE WASTE FROM  
THE TITANIUM TETRACHLORIDE PRODUCTION**

Сидоренко С.А.<sup>1</sup> / Sidorenko S.A.к.т.н., доц. Нестеренко Т.М.<sup>2</sup> / c.t.s., as.prof. Nesterenko T.N.Ахінько О.В.<sup>2</sup> / Ahinko H.V.<sup>1</sup>Публічне акціонерне товариство «Інститут титану», Запоріжжя, пр.Соборний 180, 69035<sup>1</sup>State Enterprise «State Titanium Research and Design Institute», Zaporozhye, Soborny 180, 69035<sup>2</sup>Запорізька державна інженерна академія, Запоріжжя, пр.Соборний 226, 69006<sup>2</sup>Zaporozhye State Engineering Academy, Zaporozhye, Soborny 226, 69006

*Анотація.* В роботі проаналізовано технології переробки відходів виробництва тетрахлориду титану (відпрацьованого розплаву сольового хлоратора, перегонів пилової камери, газів, що відходять з ділянки хлорування). Розроблено технологічну схему комплексної переробки відходів ділянки хлорування з замкнутим циклом по хлору і хлориду натрію. Впровадження запропонованої технології дозволить отримати супутні продукти (оксидно-вуглецевий шлам, залізний кек, водень), усунути витрати на рідкий хлор і знизити витрати хлориду натрію у виробництві тетрахлориду титану.

*Ключові слова:* хлоридні відходи, віпрацьований розплав сольового хлоратора, перегони пилової камери, комплексна переробка.

### **Вступ.**

Виробництво 1 т технічного тетрахлориду титану (ТТТ) супроводжується утворенням від 300 кг до 350 кг хлоридних відходів (відпрацьований розплав (ВР) сольового хлоратора (СХ), перегони пилової камери (ППК), газу, що відходять з ділянки хлорування), які потрапляють у відвал. Внаслідок чого разом з твердими відходами втрачаються хлор, діоксид титану, вуглець, хлорид натрію та інші сполуки металів. Такі відходи становлять небезпеку для навколишнього середовища, оскільки ВР СХ складається в основному з водорозчинних хлоридів металів, в тому числі високотоксичних (хрому, мангану, ванадію, торію і продуктів його розкладання).

Проблема переробки відходів виробництва ТТТ не є новою. Розроблено та випробувано в лабораторних та напівпромислових масштабах різні технології переробки відходів хлорування, в яких передбачено вилучення окремих цінних компонентів – сполук ванадію, скандію, хрому та ін. Проте комплексна переробка відходів виробництва ТТТ полягає у вилученні хлору, діоксиду титану, вуглецю, хлориду натрію та поверненні їх у технологічний процес.

Завдання дослідження – розробити технологічну схему комплексної гідрометалургійної переробки хлоридних відходів виробництва тетрахлориду титану з регенерацією хлору та хлориду натрію, дослідити можливість реалізації основних стадій запропонованої технології.

### **Основний текст**

Найбільш опрацьовано гідрометалургійний спосіб переробки практично

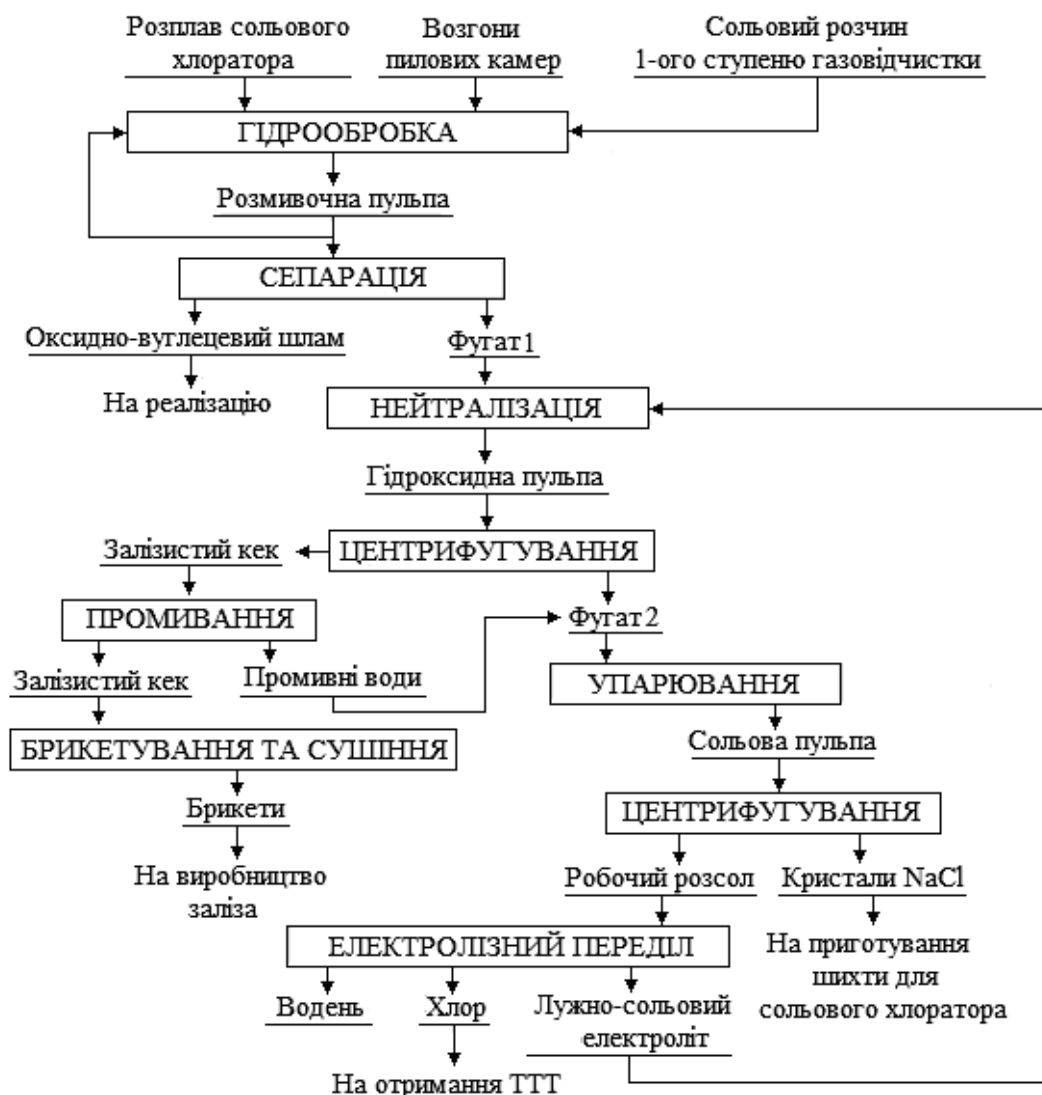


всіх видів хлоридних відходів, що утворюються на різних стадіях титано-магнієвого виробництва [1]. Хлоридні відходи розмивають, нейтралізують магnezіальним лугом, з розчину хлориду магнію виділяють синтетичний карналіт і під час електролізу отримують хлор і товарний магній. Магnezіальна технологія дозволяє підвищити ступінь використання хлору в титано-магнієвому виробництві з 68-72 % до 90-95 %, збільшити наскрізне вилучення магнію з початкової сировини в товарну продукцію з 83-85 % до 95-98 %.

Раціональну основу магnezіальної технології утилізації відходів складає гідрометалургійна переробка хлоридних відходів і електрохімічна регенерація хлору. Проте для отримання синтетичного карналіту і підготовки його до електролізу компонується громіздка апаратурна схема. Регенерація хлору через магнієві електролізери виходить дорожчою, ніж пряме отримання хлору з водних хлоридних розчинів. Алгоритм переробки хлоридних відходів прийнятний, але магnezіальний луг доцільно замінити іншим реагентом.

Маловідхідна технологія виробництва технічного тетрахлориду титану, надана у роботі [2], базується на здатності гідроксиду натрію до регенерації у водних розчинах, завдяки чому організувано замкнутий цикл переробки відходів по хлору і хлориду натрію. Технологічна схема складається з таких операцій: гідрообробка хлоридних відходів та скрубберне відмивання газів, що відходять, розчином каустику і лужно-сольовим електролітом, що циркулює; сепарація розмивочної пульпи; центрифугування гідроксидної пульпи; усереднення фугата сольового розчину і сольолужного розчину від скрубберного відмивання; металізація залізного гідроксидного кека; упарювання первинного розсолу; центрифугування сольової пульпи з отриманням кристалів хлориду натрію; коректування складу маточного розчину; електроліз робочого розсолу. Як продукти отримують титано-вуглецевий промпродукт, металізовані окатиші, водень, хлор і хлорид натрію. Практичною реалізацією маловідхідної технології виробництва ТТТ встановлено принципову можливість здійснення основних стадій технологічної схеми на промисловому обладнанні, усунуто витрати на рідкий хлор та вапняне молоко, майже на 90 % знижено витрати хлориду натрію.

В основу запропонованої технологічної схеми комплексної переробки відходів виробництва тетрахлориду титану (відпрацьованого розплаву сольового хлоратора і перегонів пилової камери) також покладено гідрометалургійну переробку хлоридних відходів і електрохімічну регенерацію хлору, використання як реагента гідроксиду натрію, що утворюється під час електролізу робочого розсолу хлориду натрію (рис.1). Нейтралізація фугата, що утворився після сепарації розмивочної пульпи, лужно-сольовим електролітом, що циркулює, дозволить повніше видалити залістий кек із гідроксидної пульпи центрифугуванням. Під час нейтралізації відбувається перетворення хлоридних солей домішкових металів на їх гідроксиди, які потрапляють у залістий кек. Отриманий оксидно-вуглецевий шлам після очищення від шкідливого баласту ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) направляється на утилізацію діоксиду титану і вуглецю хлоруванням в СХ або на реалізацію.



**Рис. 1. Технологічна схема регенеративної переробки відходів виробництва тетрахлориду титану**

*Авторська розробка*

В лабораторних умовах наважку хлоридних відходів виробництва ТТТ у співвідношенні ВР:ППК = 10:1 розчинено модельною сумішшю, склад якої близький до складу реального розчину першого ступеню газовідчистки.

Сепарацією розмивочної пульпи відокремлено нерозчинний осад – оксидно-вуглецевий шлам (рис.2, а), що містить, %: 12,82  $TiO_2$ ; 24,75  $Al_2O_3$ ; 22,19  $SiO_2$ ; 1,61 Na; 0,28 Cl; 25,94 C. Аналіз проб залістого кека показав вміст наступних елементів, %: 40,5 Fe; 1,20 Al; 4,65 Mn; 2,58 Cr; 1,65 Ca; 1,68 Mg; 0,073 Ti; 1,46 Na; 4,23 Cl; 0,12 S; 0,0032 P; 14,64  $CO_3^{2-}$ . Склад залістого кека, отриманого за регенеративною технологією після нейтралізації фугата, відрізняється порівняно зі складом кека, отриманого за маловідходною технологією, підвищеним вмістом оксидів заліза, зменшеним вмістом хлориду натрію. Отримані результати підтверджують доцільність операцій нейтралізації фугата і промивання залістого кека. З дисперсного вологого залістого кека пресуванням та сушінням отримано компактні брикети (рис.2, б).



*а* – оксидно-углецевый шлак; *б* – брикеты железистого кека; *в* – кристаллы NaCl  
**Рис. 2. Товарні продукти регенеративної переробки відходів виробництва технічного тетрахлориду титану**

*Авторська розробка*

### **Висновки**

Розроблено технологічну схему комплексної переробки хлоридних відходів виробництва тетрахлориду титану з регенерацією хлору та хлориду натрію. В лабораторних умовах встановлено можливість реалізації основних стадій запропонованої технології. Впровадження запропонованої технології дозволить отримати супутні продукти (оксидно-углецевий шлак, залістий кек, водень), усунути витрати на рідкий хлор і знизити витрати хлориду натрію у виробництві тетрахлориду титану, мінімізувати шкідливий вплив виробництва ТТТ на навколишнє середовище.

### **Література:**

1. Голев, А. В. Анализ потерь хлора в производстве губчатого титана и пути их снижения [Текст] / А. В. Голев, Ю. П. Кудрявский, В. А. Скородумов // Цветная металлургия. – 2009. – №10. – С.26–30. – Библиогр.: с.30.
2. Сидоренко, С. А. О перспективности разработки малоотходной технологии производства тетрахлорида титана [Текст] / С.А. Сидоренко, Е. Н. Литвинова, Б. Н. Шкурин, Д.Ф. Степанищева // Титан-2011 в СНГ: сб. трудов Междунар. конф., Львов, 25–28 апреля 2011 г. – Киев: ИМФ им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, 2011. – С.100–103. – Библиогр.: с.103. – ISBN 978-966-02-6156-3.

### **Abstract**

*In the paper are analyzed technologies for processing waste from titanium tetrachloride production (spent melt of salt chlorinator, sublimations of dust chamber, waste gases from the chlorination section). The technological scheme of complex processing of waste products of chlorination section with a closed cycle to chlorine and sodium chloride has been developed. The possibility to fulfillment the main stages of the proposed technology in laboratory conditions is shown. The introduction of the proposed technology will allow the obtaining of by-products (oxide carbon sludge, ferrous cake, hydrogen), eliminating the expense of liquid chlorine and reducing the costs of sodium chloride in titanium tetrachloride production and minimize the harmful effects of titanium tetrachloride production to environment.*

*Key words: chloride waste, spent melt of salt chlorinator, sublimations of dust chamber,*





complex processing.

References:

1. Golev A. V., Kudryavskiy Yu. P., Skorodumov V. A. (2009) Analiz poter khloro v proizvodstve gubchatogo titana i puti ikh snizheniya [Analysis of chlorine losses in the production of spongy titanium and ways to reduce them]. *The Non-ferrous metallurgy*, no. 10, pp. 26-30.

2. Sidorenko S.A., Litvinova Ye.N., Shkurin B.N., Stepanishcheva D.F. (2011) О перспективности разработки малотходной технологии производства тетрахлорида титана [On the perspectives of developing a low-waste technology for the production of titanium tetrachloride]. Proceedings of the *Titan-2011 v SNG: Mezhdunarodnaya konferentsiya (Ukraine, Lvov, April 25-28, 2011)* (eds. Aleksandrov A.V., Ivasishin O.M.), Kiev: Institut metallofiziki imeni G.V. Kurdyumova NAN Ukrainy, pp.100-103.

Науковий керівник: зав. лаб. Сидоренко С.А.

Науковий керівник: к.т.н., доц. Нестеренко Т.М.

Статтю відправлено: 11.11.2017 р.

© Сидоренко С.А., Нестеренко Т.М., Ахінько О.В.

ЦИТ: ua317-014 DOI: 10.21893/2415-7538.2017-07-1-014

УДК 661.183.122

**ДОСЛІДЖЕННЯ СПОСОБІВ ВІДНОВЛЕННЯ АДСОРБЦІЙНОЇ  
ЗДАТНОСТІ МІНЕРАЛУ ШУНГІТУ  
STUDY OF WAYS OF RESTORING ADSORPTIONAL CAPACITY  
MINERALS SHUNITAT**

*К.т.н., Шейко Т/Т. Sheiko, Ph. D. Technics, Head of Laboratory,*

*к.т.н. С. Ткаченко/ S. Tkachenko, Ph. D. Technics,*

*Інститут продовольчих ресурсів НААН, Київ, Е.Сверстюка, 4а*

*The Institute of Food Resources of NAAS, Kyiv, E.Sverstyuka, 4a*

*к.т.н., В. Петренко / V. Petrenko, Ph. D. Technics*

*SGS, Kyiv, E. Konovalyca, 32 b.*

*СЖС, Київ, Е.Коновальця, 32 б.*

*У статті описано детальну структуру природного вуглецевмісного адсорбенту шунгіту. Наведено способи його регенерації – низькотемпературний та за допомогою перегрітої водяної пари, які необхідні для відновлення його адсорбційних властивостей після використання у консервній промисловості. Також встановлено кратність регенерації мінералу задля економії ресурсів підприємства.*

*Ключові слова: сік, адсорбент, шунгіт, регенерація, перегріта водяна пара.*

*В статтє описана структура природного углеродсодержащего адсорбента шунгита и представлено два вида его регенерации. Изучена кратность регенерации адсорбента с целью экономии средств предприятий пищевой промышленности.*

*Ключевые слова: сок адсорбент, шунгит, регенерация, пар.*

**Актуальність теми досліджень.**

На сьогоднішній день у консервній промисловості широко використовуються природні адсорбенти для освітлення і очищення фруктових та овочевих соків від шкідливих домішок.