



УДК 669.295.015.3.054.001.1

ABOUT THE HYDROMETALLURGICAL PROCESSING OF CHLORIDE WASTE FROM THE TITANIUM TETRACHLORIDE PRODUCTION
ПРО ГІДРОМЕТАЛУРГІЙНУ ПЕРЕРОБКУ ХЛОРИДНИХ ВІДХОДІВ ВИРОБНИЦТВА ТЕТРАХЛОРИДУ ТИТАНУ

Sidorenko S.A.¹ / Сидоренко С.А.¹
Nesterenko T.N.² / Нестеренко Т.М.²
s.t.s., as.prof. / к.т.н., доц.
ORCID: 0000-0001-7900-8512
Akhinko E.V.² / Ахінько О.В.²

¹State Enterprise «State Titanium Research and Design Institute», Zaporozhye, Soborny 180, 69035

¹Публічне акціонерне товариство «Інститут титану», Запоріжжя, пр.Соборний 180, 69035

²Zaporozhye State Engineering Academy, Zaporozhye, Soborny 226, 69006

²Запорізька державна інженерна академія, Запоріжжя, пр.Соборний 226, 69006

Анотація. В роботі наведено результати дослідження гідрометалургійних операцій технологічної схеми комплексної переробки хлоридних відходів виробництва тетрахлориду титану. Вибрано технологічні режими гідрообробки хлоридних відходів, нейтралізації фугата розмивочної пульпи, промивання залістого кека, відокремлення кристалів хлориду натрію від сольової пульпи. Проведені лабораторні дослідження та попередні техніко-економічні розрахунки підтвердили доцільність технології комплексної переробки відходів діючого виробництва.

Ключові слова: хлоридні відходи, гідрообробка, нейтралізація, промивання, гідрометалургійні операції, технологія комплексної переробки.

Вступ.

Тетрахлорид титану отримують хлоруванням титанового шлаку, який поряд з діоксидом титану містить близько 15 % різних домішкових компонентів (кисневі сполуки заліза, мангану, магнію, кальцію, алюмінію, силіцію, ванадію та ін.). Під час хлорування в сольовому розплаві накопичуються нелеткі хлориди, які погіршують його властивості. Частина відпрацьованого розплаву періодично зливають і направляють у відвал. З твердими відходами втрачаються хлор, діоксид титану, вуглець, хлорид натрію та інші сполуки металів. Такі хлоридні відходи, які є технологічними щодо розкриття та переробки через добру розчинність їх сольової частини у воді, становлять небезпеку і потребують знешкодження до потрапляння на полігони.

Для вирішення проблеми переробки технологічних відходів хлорування розроблено технологічну схему комплексної переробки хлоридних відходів виробництва тетрахлориду титану з регенерацією хлору і хлориду натрію, встановлено можливість реалізації її основних стадій [1].

Завдання дослідження – вибрати технологічні режими здійснення гідрообробки хлоридних відходів, нейтралізації фугата розмивочної пульпи, промивання залістого кека, відокремлення кристалів хлориду натрію від сольової пульпи.

Основний текст

Для дослідження гідрометалургійних стадій запропонованої технології комплексної переробки відходів хлорування титанового шлаку як вихідну сировину використано відпрацьований розплав (ВР) сольового хлоратора,



подрібнений на куски розміром до 6 мм, і перегони пилової камери (ППК). Хімічний склад ВР, %: 37,2 NaCl; 1,7 TiO₂; 21,5 FeCl₂; 6,1 FeCl₃; 4,0 MgCl₂; 1,4 CaCl₂; 4,3 MnCl₂; 4,7 AlCl₃; 2,3 CrCl₃; 5,3 SiO₂; 4,5 C; 7,0 ін. Хімічний склад ППГ, %: 13,9 NaCl; 10,0 TiCl₄; 14,0 FeCl₂; 10,9 FeCl₃; 1,3 MgCl₂; 0,3 CaCl₂; 0,6 MnCl₂; 14,9 AlCl₃; 0,7 CrCl₃; 0,3 C; 0,5 SiO₂; 32,6 пил шихти.

В лабораторних умовах наважку відходів у співвідношенні ВР:ППК=10:1 розчинювали модельною сумішшю, склад якої близький до складу реального розчину першого ступеню газовідчистки, за заданої температури при співвідношенні фаз Р:Т=10:1, постійному перемішуванні на магнітній мішалці. Через задані інтервали часу з розмивочної пульпи відбирали проби розчину та визначили концентрацію металів атомно-абсорбційним методом. Протягом дослідження варіювали температуру модельної суміші, швидкість перемішування. Ступінь розкладання відходів визначали за ступенем вилучення в розчин хлоридів заліза та магнію.

Вплив тривалості гідрообробки хлоридних відходів на зміну концентрацій сполук магнію і заліза в розчині за температури (80±2) °С при різних швидкостях перемішування розчину надано на рис.1. Для повного розчинення відходів розчином першого ступеню газовідчистки за температури (80±2) °С незалежно від швидкості обертання мішалки достатньо 25–30 хв гідрообробки.

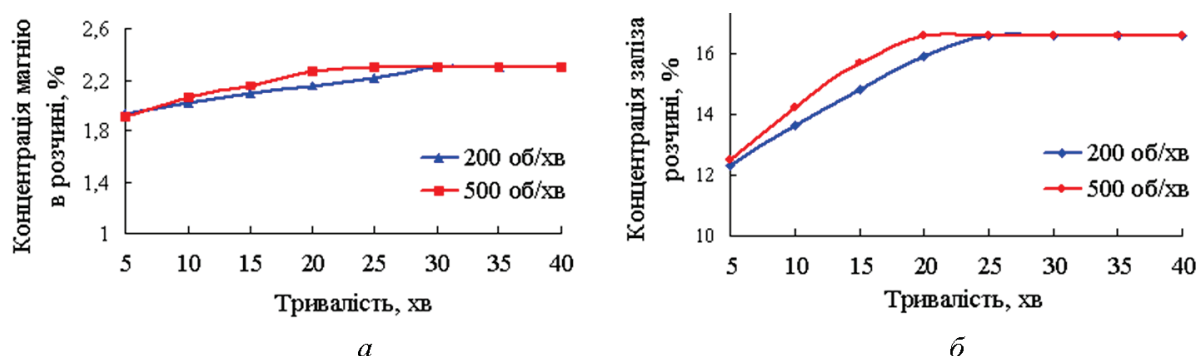


Рис. 1. Концентрація сполук магнію (а) і заліза (б) в розчині залежно від тривалості гідрообробки при різних швидкостях перемішування

Авторська розробка

Проведеними дослідженнями гідрообробки відходів модельною сумішшю в інтервалі температур від 40 °С до 80 °С встановлено, що температура гідрообробки мало впливає на швидкість вилучення компонентів відходів в розчин, уявна енергія активації процесу дорівнює 3,27 кДж/моль.

За результатами дослідження гідрообробки встановлено, що швидкість вилучення компонентів відходів в розчин зменшується зі збільшенням тривалості процесу (рис.2). Проте умови перемішування розчину майже не впливають на ступінь розкладання хлоридних відходів. Отже, перебіг процесу гідрообробки хлоридних відходів сольового хлоратора відбувається во внутрішньодифузійній області.

З розмивочної пульпи, отриманої після гідрообробки хлоридних відходів, відокремлено нерозчинний осад – оксидно-вуглецевий шлам (умовний промпродукт), що містить оксиди титану, алюмінію, силіцію і кокс –

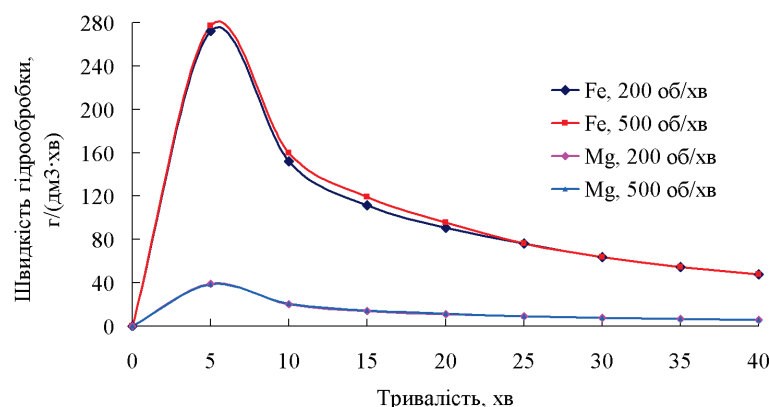
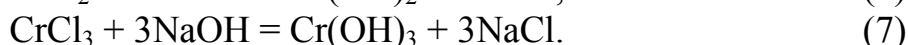
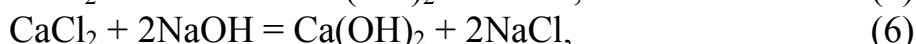
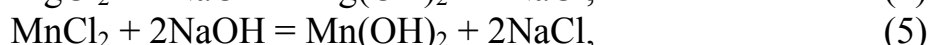
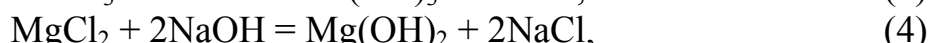
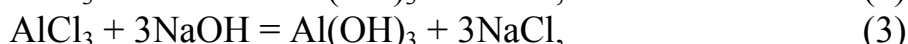
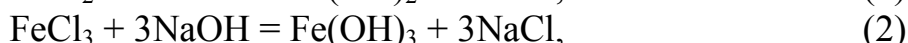
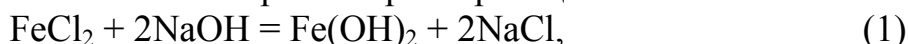


Рис. 2. Швидкість вилучення сполук магнію і заліза в рочин залежно від тривалості гідрообробки при різних швидкостях перемішування
Авторська розробка

недовикористані шихтові матеріали. В отриманий з пульпи фугат 1 додавали при перемішуванні лужно-сольовий модельний розчин, який є аналогом електроліту, для досягнення $\text{pH} = 8-10$. Під час нейтралізації утворюються гідроксиди домішкових металів та імовірний перебіг реакцій:



Термодинамічним аналізом взаємодії вище вказаних хлоридів металів з гідроксидом натрію за температур $313-363 \text{ K}$ встановлена можливість нейтралізації солей домішкових металів, використання гідроксиду натрію як реагенту та можливість регенерації хлориду натрію (рис.3).

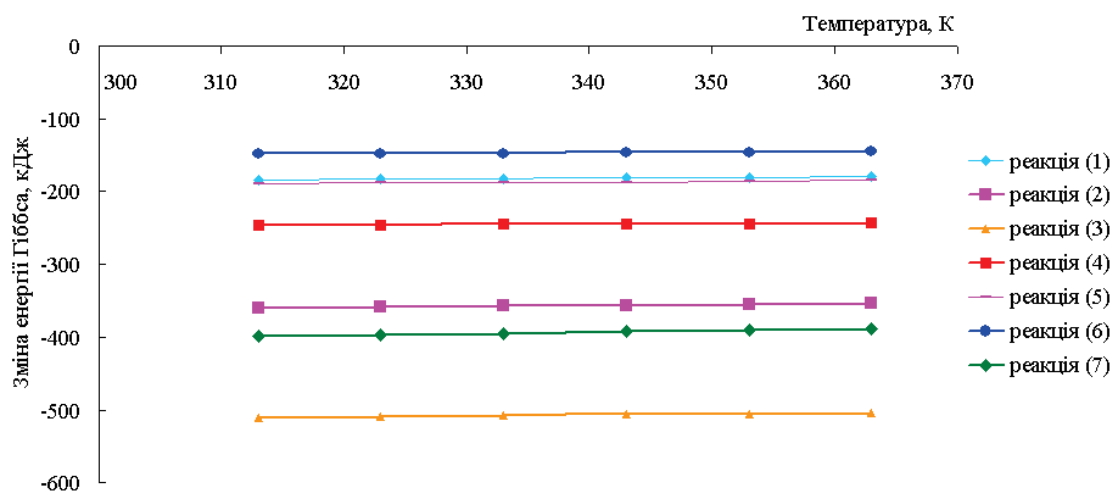


Рис. 3. Залежність зміни енергії Гіббса від температури для реакцій (1) – (7)
Авторська розробка



Для нейтралізації солей домішкових металів, що містяться у фугаті 1, під час обробки розчином гідроксиду натрію, обчислено рівноважні концентрації і надлишок реагенту, достатній для повного осадження металів з фугата 1 для реакцій (1) – (7) при відомому вихідному складі системи за методикою, наданою в роботі [2]. Сумарна витрата їдкою натру (з врахуванням надлишку) на нейтралізацію фугата 1 становить 5,79 моль/моль хлор-йону або для 1 т оброблюваних відходів – 2,036 т (в перерахунку на 50 % гідроксид натрію).

Гідроксидну пульпу, отриману після нейтралізації, нагрівали до температури 70–80 °С для коагуляції осаду і фільтрували. Щільний осад (залізистий кека) відмивали від хлориду натрію декілька разів водою. Промивну воду збирали, визначали густину, рН і концентрацію хлориду натрію в розчині. Ефективність промивання визначали ступенем відмивання осаду. Спостерігали поступове зменшення маси осаду, щільності та концентрації хлориду натрію в розчині (відпрацьованій промивній воді) зі збільшенням кількості операцій промивання (табл.1). За експериментальними даними побудовано регресійну модель для визначення кількості операцій промивання залізистого кека. Шестиразове промивання залізистого кека від хлоридів є достатнім.

Таблиця 1

Вплив кількості операцій промивання на властивості осаду і розчину

Кількість операцій промивання	Маса осаду, г	рН розчину	Густина розчину, г/см ³	Концентрація хлориду натрію в розчині, %
1	182,5	11	1,121	16,2
2	164,0	9,2	1,069	9,3
3	152,0	7,5	1,043	6,1
4	143,8	7	1,026	4,1
5	136,2	7	1,017	2,5
6	132,3	6,8	1,005	1,0
7	132,0	7	1,005	1,0

Авторська розробка

При змішуванні фугата 2 і першої промивної води утворюється об'єднаний розчин із вмістом хлориду натрію близько 26 %. Після упарювання такого розчину до пересичення, отримано сольову пульпу, що містить осад із кристалів хлориду натрію. Фільтруванням сольової пульпи відокремлено кристали солі від робочого розсолу (електроліту). Кількість отриманої солі можна регулювати тривалістю випарювання, ступенем перенасичення розчину. Отримані під час лабораторних досліджень кристали, що містять 79,84 % хлориду натрію, доцільно повертати на приготування шихти для хлорування титанового шлаку.

Висновки

В лабораторних умовах досліджено та вибрано технологічні режими здійснення основних гідрометалургійних стадій запропонованої комплексної переробки хлоридних відходів виробництва тетрахлориду титану з регенерацією хлору та хлориду натрію. Запропонована комплексна переробка



спрощує існуючу технологію переробки відходів хлорування ТОВ «Запорізький титано-магнієвий комбінат», дозволяє оптимізувати виробництво тетрахлориду титану завдяки вилученню хлориду натрію, хлору з перероблених відходів хлорування та поверненню їх в технологічний процес, знижує витрати на придбання хлору, запобігає забрудненню навколишнього середовища твердими відходами хлорування через їх переробку.

Література:

1. Сидоренко, С. А. Про комплексну переробку хлоридних відходів виробництва тетрахлориду титану [Текст] / С.А. Сидоренко, Т. М. Нестеренко, О. В. Ахінько // Научный взгляд в будущее : международное периодическое научное издание. – Одесса: КУПРИЕНКО СВ, 2017. – Вип.7. – Т.1. – С.59–63. – Бібліогр.: с.63. – ISSN 2415-766X. – DOI: 10.21893/2415-7538.2017-07-1-074.

2. Нестеренко, Т. М. Теоретичні основи гідрометалургійних процесів [Текст] / Т. М. Нестеренко, І. Ф. Червоний, В. П. Грицай. – К.: Вища шк., 2013. – 408 с. – Бібліогр.: с.401–403. – ISBN 978-966-642-505-1.

Abstract. In the paper researches results of hydrometallurgical operations of the technological scheme of complex processing of chloride waste of titanium tetrachloride production are resulted. Technological modes of hydroprocessing chloride waste, neutralisation of washout pulp filtrate, washing of the ferrous cake, separation of sodium chloride crystal from salt pulp are chosen. The carried out laboratory researches and preliminary technical and economic calculations have confirmed expediency of the complex processing technology of operating production waste.

Key words: chloride waste, hydroprocessing, neutralisation, washing, hydrometallurgical operations, complex processing technology.

References:

1. Sidorenko S.A., Nesterenko T.M., Akhinko E.V. (2017) Pro kompleksnu pererobku khlorydnykh vidkhodiv vyrobnytstva tetrakhlorydu tytanu [About the complex processing of chloride waste from the titanium tetrachloride production]. *Nauchnyy vzglyad v budushcheye* [Scientific look into the future], issue 7, vol.1, pp. 59-63.

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

2. Nesterenko T.M., Chervonyi I.F., Hrytsai V.P. (2013) *Teoretychni osnovy hidrometalurhiynykh protsesiv* [Theoretical fundamentals of hydrometallurgical processes]. Kyiv: High School. (in Ukrainian). ISBN 978-966-642-505-1.

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

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

Статтю відправлено: 04.04.2018 р.

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