

Есенгазиев А.М., Онаев М.И., Улдаханов О.Х.

**ТИТАН ӨНДҮРҮШҮНДӨГҮ ТЕХНОГЕНДИК КАЛДЫКТАРДЫ
АЗОТ КИСЛОТАСЫ МЕНЕН ШАКАРДОО ПРОЦЕСТЕРИН ИЗИЛДӨӨ
ЖОЛУ АРКЫЛУУ КАЛЬЦИЙ СЕЛИТРАСЫН АЛУУ**

Есенгазиев А.М., Онаев М.И., Улдаханов О.Х.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ
ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ТИТАНОВОГО ПРОИЗВОДСТВА АЗОТНОЙ
КИСЛОТОЙ С ПОЛУЧЕНИЕМ КАЛЬЦИЕВОЙ СЕЛИТРЫ**

A.M. Esengaziev, M.I. Onayev, O.K. Uldakhanov

**INVESTIGATION OF THE PROCESS OF LEAVING
OF MAN-GERMINAL WASTE OF TITANIUM PRODUCTION
BY NITRIC ACID AND CLEANING OF SOLUTIONS**

УДК: 669.2/. 8:67:502.171

Техногендик калдык болуп табылган титан өндүрүшүндөгү тапшандыны шакардоодо изилдөөлөр жүргүзүлдү. Шакардоодо азот кислотасынын ар түрдүү концентрациясында, К:С катышында, температурада жана убакытта жүргүздүк. Шакардоонун оптималдуу параметрлери аныкталган: 20% азот кислотасынын концентрациясы, К:С=1:8, рН<1, температура 20±5°C, шакардоо убакыты 30 минут. Фильтрация убакыты 0,035-0,044 м³/м²·саатты курат. Эритмени фильтрациялоону жакшыртууда шакардоо эки тепкичтүү ыкманы колдонгон: алгач тапшанды чогултуучу 3% HNO₃ азот кислотанын эритмеси менен бөлмө температурасында шакардадык, андан кийин филтрленген кекти К:С=1:10 багытында 20% HNO₃ бөлмө температурасында 30 мин шакардадык. Фильтрация убакыты 0,094 м³/м²·саатты курду. Кальций гидроксиди жана суюк акиташ эритмедеги аралашмаларды ысытууда реагент иретинде тандалды. Эритмеде рН 2,8-5 темп, титан жана алюминий аралашмалардын саны азаят. Аммоний нитратын алуда Ca(NO₃)₂ салмагынан 5% мөлшерде аммиак жана азот кислотасын кошо отуруп, рН 8де тазаланган эритмени бууландыруу аркылуу кальций нитраты кристалдары алынды.

Негизи сөздөр: шакардоо, калдыктар, азот кислотасы, фильтрация, аралашмалар, кальций нитраты, кристаллашуу.

Проведены исследования по выщелачиванию шлама титанового производства, являющийся техногенным отходом. Выщелачивание проводили азотной кислотой при различной концентрации, соотношения Т:Ж, температурах и времени. Были определены оптимальные параметры выщелачивания: 20% концентрация азотной кислоты, Т:Ж=1:8, рН<1, температура 20±5 °С, время выщелачивания 30 минут. Скорость фильтрации составила 0,035-0,044 м³/м²·ч. Для улучшения фильтрации растворов был применен двухстадийный способ выщелачивания: сначала шлам выщелачивали 3% раствором HNO₃ при комнатной температуре, затем отфильтрованный кек выщелачивали 20% HNO₃ при комнатной температуре в течение 30 мин

при соотношении Т:Ж=1:10, скорость фильтрации составила 0,094 м³/м²·ч. Реагентом для осаждения примесей из растворов был выбран гидроксид кальция или известковое молоко. При значениях рН 2,8-5 в растворах значительно уменьшается содержание примесей железа, титана и алюминия. Получены кристаллы нитрата кальция выпариванием очищенного раствора со значением рН 8 от выщелачивания шлама при добавлении в него 5% от веса Ca(NO₃)₂ аммиака и азотной кислоты для получения нитрата аммония.

Ключевые слова: выщелачивание, отходы, азотная кислота, фильтрация, осаждение, примеси, нитрат кальция, кристаллизация.

Studies on the leaching of sludge titanium production conducted, which is a man-made waste. Leaching was carried out with nitric acid at various concentrations, S:L ratio, temperatures and time. The optimal leaching parameters were determined: 20% nitric acid concentration, S:L = 1: 8, рН<1, temperature 20 ± 5 °С, leaching time 30 minutes. The filtration rate was 0.035-0.044 м³/м²·h. To improve the filtration of the solutions, a two-step leaching method was applied: first, the sludge was leached with 3 % HNO₃ solution at room temperature, then the filtered cake was leached with 20 % HNO₃ at room temperature for 30 minutes at a ratio of S:L = 1:10, the filtration rate was 0.094 м³/м² h. Calcium hydroxide or milk of lime was chosen as a reagent for precipitating impurities from solutions. At pH values of 2.8-5 in solutions, the content of impurities of iron, titanium and aluminum significantly decreases. Calcium nitrate crystals were obtained by evaporation of a purified solution with a pH value of 8 from leaching the sludge by adding 5% by weight of Ca (NO₃)₂ ammonia and nitric acid to produce ammonium nitrate.

Key words: leaching, waste, nitric acid, filtration, precipitation, impurities, calcium nitrate, crystallization.

Введение. Процесс Кролля является основным методом получения титановой губки во всех странах мира – производителях титановой губки [1], 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. Сырьем для получения электролизного магния является обезвоженный карналлит, а отработанный электролит применяется при хлорировании титановых шлаков. На стадиях хлорирования титанового шлака и электролиза магния 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 [2].

В АО «Институт металлургии и обогащения» (ИМиО) совместно с АО «Усть-Каменогорский титано-магнийский комбинат» (УКТМК) на протяжении ряда лет проводятся исследования по переработке хлоридных отходов титаномагниевого производства.

В работах [3,4] приведены результаты исследований о получении синтетического карналлита из отработанного расплава титанового хлоратора (ОРТХ) и шламов магниевого производства. Шламы выщелачивали водой, очищали раствор и комбинированием солевых растворов получали раствор с карналлитовым модулем $KCl/MgCl_2 = 0,8-1,0$. 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. В работе [5] представлены результаты исследований по извлечению из ОРТХ концентрата РЗЭ. Сквозное извлечение редкоземельных элементов из ОРТХ в коллективный концентрат составило 66%. Разработанный способ [6] извлечения ниобия из возгонов ПК, включает их выщелачивание раствором серной кисло-

ты, хлоридовозгонку кеков и гидролитическая обработка возгонов с получением ниобийсодержащего промпродукта [7].

На АО «УКТМК» ежегодно образуется 30-35 тысяч тонн твердых хлоридных отходов, содержащих 700-1400 т оксида титана. Часть хлоридных отходов титанового производства выщелачиваются водой и нейтрализуются гидроксидом кальция до pH 7-8.5. Полученная пульпа насосами перекачивается в шламонакопители и накапливается в них. Запасы осадков или шлама составляют около 320 тыс. тонн, поликомпонентный состав которых присутствует в виде оксидов, оксихлоридов и карбонатов [8]. Шлам титанового производства является техногенным сырьем, который складывается в шламонакопители. Доизвлечение титана из отходов сокращает его потери и также является актуальной задачей. В настоящее время АО «ИМиО» разрабатывает технологию по переработке шламов титанового производства. Цель работы: исследование процесса выщелачивания шламов азотной кислотой, очистка полученных шламов от примесей, упаривание растворов и кристаллизация нитрата кальция.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов. Шлам титанового производства перед физико-химическими исследованиями был измельчен, усреднен и высушен, так как влажность его составляла 30%. Химический состав шлама, мас. %: 6,82 Ti, 2,78 Fe, 19,4 Ca, 2,19 Al, 0,48 S, 8,19 Si, 0,133 V, 0,32 Nb, 7,09 C.

Рентгенофазовый анализ шлама проводился на дифрактометре D8 Advance (BRUKER), излучение Cu – K α , результаты которого представлены в таблице 1. Расшифровка проб и поиск фаз проводились по программе Search/match с использованием Базы данных карточек ASTM.

Таблица 1

Фазовый состав шлама

Compound Name	Formula	S-Q
Calcite	Ca(CO ₃)	31,33%
Vaterite, syn	Ca(CO ₃)	13,88%
Quartz, syn	SiO ₂	12,37%
Sulfur, syn	S ₈	7,18%
Hydrogen Titanium Oxide	H ₂ Ti ₃ O ₇	6,90%
Titanium Oxide	Ti ₆ O ₁₁	6,05%
Hydrocalumite, syn	Ca ₄ Al ₂ O ₆ Cl ₂ 10H ₂ O	5,38%
Portlandite, syn	Ca(OH) ₂	4,97%
Rutile, syn	TiO ₂	4,45%
Titanium Aluminum Niobium Oxide	Ti _{0,8} Al _{0,1} Nb _{0,1} O ₂	3,98%
Akermanite, aluminian, syn	Ca ₂ (Al _{0,46} Mg _{0,54}) ((Al _{0,23} Si _{0,77}) ₂ O ₇)	3,51%

Выщелачивание шлама проводили при разных концентрациях азотной кислоты, исследуя динамику степени извлечения титана и кальция в раствор. При концентрациях между 4-10% HNO_3 степень извлечения титана в раствор было ближе к нулю. В то же время извлечение кальция в раствор возросло с 6,4% при концентрации 4% HNO_3 до 52% при концентрации 10% HNO_3 . Последующее увеличение концентрации азотной кислоты привело к постепенному переходу титана в раствор выщелачиваемого шлама. Начиная с концентрации 10 до 25% HNO_3 показало постепенное повышение степени извлечения титана с 0,2% до 4,9%, извлечение кальция в раствор за этот интервал концентрации азотной кислоты резко повышалось. При 20 - 25 % HNO_3 извлечение кальция в раствор составило 61%. Выход кеков менялся с повышением концентрации азотной кислоты от 46,3 до 29,5%, а скорость фильтрации уменьшалась от 0,45 до 0,044 $\text{м}^3/\text{м}^2\cdot\text{ч}$.

Исследования по выщелачиванию шлама титанового производства при различных соотношениях Т:Ж проводились при концентрации 20% HNO_3 . Обосновано это тем, что при такой концентрации наблюдается максимальное извлечение кальция в раствор, как и минимальный переход титана в раствор.

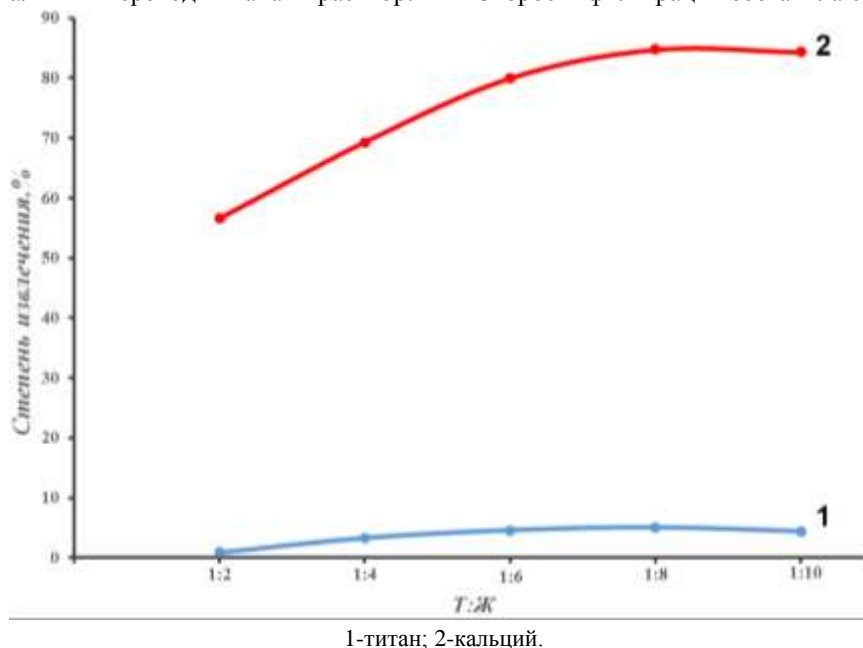


Рис. 1. Зависимость извлечения титана и кальция в раствор от соотношения Т:Ж при 20% HNO_3 .

С увеличением соотношения Т:Ж выход кека уменьшался от 32,2 до 22%, а скорость фильтрации возрастала от 0,005 до 0,044 $\text{м}^3/\text{м}^2\cdot\text{ч}$.

Выщелачивание азотной кислотой при соотношении Т:Ж=1:10 можно считать более эффективным по скорости фильтрации и извлечению кальция в раствор 84,3%. Потери титана с раствором составляют 4,4%, а

Результаты исследований приведены на рисунке 1. Из графика видно, что с увеличением соотношения Т:Ж извлечение кальция в раствор растет. Извлечение титана в раствор незначительное, но при соотношении Т:Ж=1:10 извлечение титана в раствор составило 6,2%. С увеличением соотношения Т:Ж извлечение кальция в раствор резко возрастает, извлечение титана в раствор практически не меняется. При соотношении Т : Ж=1:2 извлечение кальция в раствор 56,7%, в кек - 10,6 %.

Скорость фильтрации составила 0,005 $\text{м}^3/\text{м}^2\cdot\text{ч}$. Выщелачивание азотной кислотой при Т:Ж=1:4 показало извлечение титана в раствор 3,28%, извлечение кальция в раствор 69,3%. При соотношении Т:Ж=1:6 извлечение титана в раствор 4,57 %, извлечение кальция в раствор 79,9%. Извлечение в раствор примесей кремния составило 0,6%, железа – 28,7%, алюминия 36,3%. Скорость фильтрации составила 0,026 $\text{м}^3/\text{м}^2\cdot\text{ч}$.

Выщелачивание при соотношении Т:Ж=1:8 извлечение титана в раствор 5,04%, извлечение кальция в раствор 84,7%. При соотношении Т:Ж=1:10 извлечение титана в раствор 4,4%, извлечение кальция в раствор 84,3%. Извлечение в раствор примесей кремния составило 0,73%, железа – 27%, алюминия 39,1 %. Скорость фильтрации составила 0,035-0,044 $\text{м}^3/\text{м}^2\cdot\text{ч}$.

при соотношении Т:Ж=1:8 потери составили 5,04%, выход кека практически одинаков. Были проведены исследования по повышению температуры при следующих условиях выщелачивания: 20% HNO_3 при соотношении Т:Ж=1:8, время выщелачивания 30 мин. Результаты опытов представлены на рисунке 2.

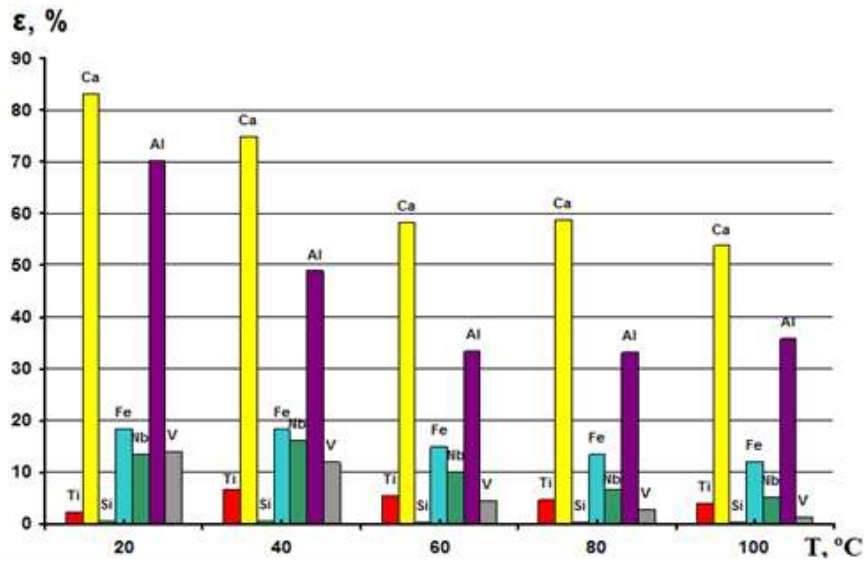


Рис. 2. Зависимость извлечения основных компонентов в раствор от температуры 20% HNO_3 .

Из результатов опытов видно, что с повышением температуры уменьшается извлечение кальция, железа, алюминия из-за образования гелей, затрудняющих фильтрацию. Значения pH варьировались от -0,45 до -0,64. Скорость фильтрации уменьшалась с 0,035 до 0,004 $\text{м}^3/\text{м}^2\cdot\text{ч}$.

Исследования по продолжительности выщелачивания 20% азотной кислотой проводились при температуре 80 °C с соотношением Т:Ж=1:8.

Результаты опытов представлены на рисунке 3. С увеличением продолжительности выщелачивания повышалось количество геля, извлечение кальция в

раствор уменьшалось от 82 до 45,5%, извлечение титана в раствор также уменьшалось с 11,2 до 5,9%. Фильтрация проходила очень медленно.

При выщелачивании шлама 20% азотной кислотой, соотношении Т:Ж=1:8 была выбрана оптимальная температура 20 ± 5 °C и оптимальное время выщелачивания 30 минут. При данных оптимальных параметрах извлечение в раствор титана составило 2,2%, а извлечение в раствор кальция составило 84,7%. Скорость фильтрации составила 0,035-0,044 $\text{м}^3/\text{м}^2\cdot\text{ч}$.

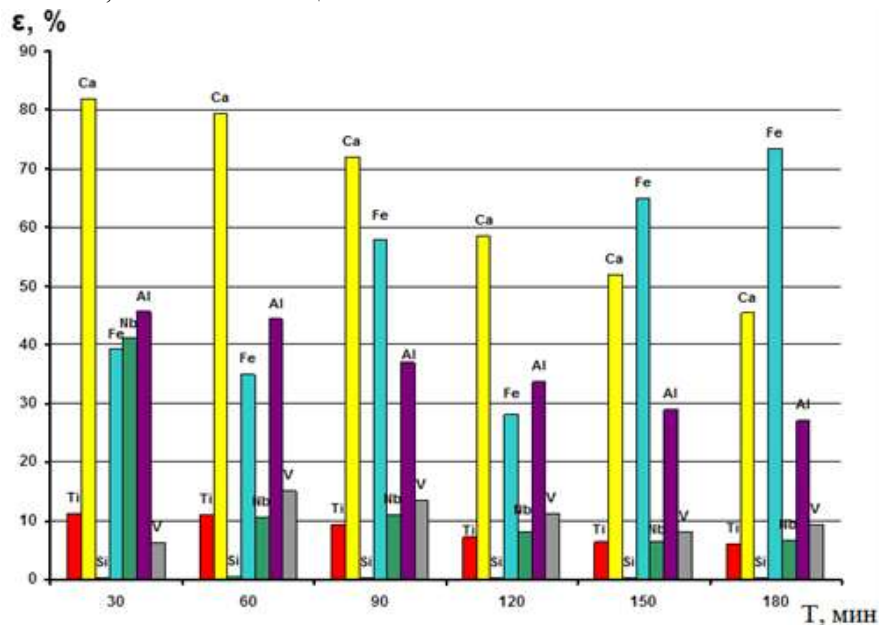


Рис. 3. Зависимость извлечения основных компонентов в раствор от продолжительности выщелачивания при 20% HNO_3 .

Однако при концентрациях 15-20% азотной кислоты и температурах выше 60 °С в растворах образуются в большом количестве силикатные коллоидные соединения, которые препятствуют фильтрации. При температуре 20±5 °С коллоидных соединений образовывалось меньше, но скорость фильтрации оставалась низкой. Для улучшения фильтрации растворов был применен один из способов [9]. Сначала шлам выщелачивали 3% раствором HNO₃ при комнатной температуре в течение 10 мин при соотношении Т:Ж=1:10, скорость фильтрации составила 0,062 м³/м²·ч. Отфильтрованный кек вновь выщелачивали 20 % HNO₃ при комнатной температуре в течение 30 мин при соотношении Т:Ж=1:10, скорость фильтрации составила 0,094 м³/м²·ч.

Реагентом для осаждения примесей был выбран гидроксид кальция или известковое молоко. Было наработано 2 литра раствора при выщелачивании шлама титанового производства азотной кислотой при следующих условиях выщелачивания: 20%-ная концентрация HNO₃, Т:Ж=1:10, температура 20±4 °С, время выщелачивания 30 мин, скорость перемешивания 300 об/мин. Состав раствора, мас. %: 0,72 Ti, 18,1 Ca, 0,047 Si, 1,15 Fe, 0,032 Nb, 1,09 Al, 0,025 V. Раствор зеленого цвета со значением pH -0,86. Исходного раствора в опытах по осаждению примесных компонентов брали в определенном количестве, постепенно приливали раствор известкового молока. Условия опытов и состав растворов при добавлении известкового молока представлен в таблице 2.

Таблица 2

Содержание растворов при добавлении известкового молока

№ опыта	Кол-во исход. раствора, мл	pH раствора	Кол-во извест. молока, мл	Время осаждения, мин	Состав, г/дм ³						
					Ti	Ca	Fe	Al	Si	Nb	V
1.	200	-0,56	88,5	10	0,44	12,72	0,79	0,67	0,041	0,024	0,035
2.	200	0,03	200	10	0,34	19,39	0,52	0,45	0,088	0,011	0,024
3.	130	5,0	230	10	0,00012	23,9	0,024	0,16	0,06	-	0,0082
4.	100	2,8	85	30	0,00012	31,25	0,0089	0,0086	0,0032	-	0,009
5.	100	3,05	95	30	0,00012	30,14	0,0076	0,62	0,088	-	0,0094

Из проведенных опытов видно, что при значениях pH -0,56 и 0,03 в растворе остаются основные примеси железа, алюминия и титана. При значениях pH 2,8-5 в растворах значительно уменьшается содержание примесей железа, титана и алюминия. Увеличение времени осаждения примесей также положительно влияет на очистку раствора.

При упаривании раствора с pH 5 при температуре 100 °С в течение 4 часов получили вязкое аморфное вещество, получить кристаллы нитрата кальция не удалось. По ряду признаков Ca(NO₃)₂ можно отнести к труднокристаллизующимся солям, его гигроскопическая точка очень низка, нитрат кальция склонен к перекристаллизации и слеживанию при хранении [10]. В этих целях используют 5-7% нитрата аммония от веса кальциевой селитры для лучшей кристаллизации. При добавлении аммиачной селитры скорость кристаллизации Ca(NO₃)₂ увеличивается 1,5-2 раза с одновременным повышением температуры кристаллизации на 50 °С. Чем больше содержится аммиачной селитры в растворе, тем лучше идет кристаллизация [11]. Следовательно, к раствору добавили 5% от веса Ca(NO₃)₂ аммиака и азотной кислоты для получения нитрата аммония. Но при добавлении аммиака из раствора выпали хлопья оксида железа, оставшегося в виде нитрата, значение pH раствора составило 8. Из

данного раствора удалось выпарить кристаллы нитрата кальция, рентгенофазовый анализ их представлен в таблице 3.

Таблица 3

Фазовый состав нитрата кальция

Compound Name	Formula	S-Q
Calcium Nitrate	Ca(NO ₃) ₂	71 %
Calcium Nitrate Hydrate	Ca(NO ₃) ₂ (H ₂ O) ₂	29 %

Литература:

1. Червоный 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, Металлургия. 2008. - Вып. 10 (141). - С. 37-46.
2. Теплоухов А.С. Предотвращение загрязнения водных объектов отходами титано-магниевого производства. Автореферат дисс. канд. техн. наук. 2005. - 143 с.
3. Ультаракова А.А., Найманбаев М.А., Онаев М.И., Уласюк С.М., Алжанбаева Н.Ш. Исследования по очистке растворов, пригодных для синтеза карналлита. Комплексное использование минерального сырья. - Алматы. 2013. - №2. - С. 43-53.
4. Ультаракова А.А., Найманбаев М.А., Онаев М.И., Халелов А.М., Уласюк С.М. Пути получения синтетического карналлита из отходов титано-магниевого производства. Комплексное использование минерального сырья. - Алматы, 2012. - №3. - С. 52-58.

5. Ультаракова А.А., Лохова Н.Г., Найманбаев М.А., Балтабекова Ж.А., Алжанбаева Н.Ш. Разработка комплексной технологии переработки отходов титаномагниевого производства. Материалы шестой межд. науч.-практич. конф. «Геотехнология-2013: Проблемы и пути инновационного развития горнодобывающей промышленности. Институт горного дела им. Д.А. Кунаева. - Алматы, 2013. - С. 351-355.
6. 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. Оpubл. 25.12.2013, бюлл. №12. - С. 22.
7. 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. Оpubл. 16.08.2010, бюлл. №8.
8. Utlarokova 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.
9. Пат. 2244035 РФ. Способ кислотного разложения силиката кальция и извлечения циркония / Синегрибов В.А., Юдина Т.Б.; опубл. 10.01.2005. Бюлл. №1.
10. Хамский Е.В. кристаллизация в химической промышленности. - М.: Химия. 1969. - 344с.
11. Клевке В.А., Поляков Н.Н., Арсеньева Л.З. Технология азотных удобрений. - М., 1956. - 289 с.