Тема лекции 11: Процессы переработки техногенного сырья, содержащего легкие металлы

Конспект лекции:

Характеристика основных видов техногенного сырья алюминия. Лом и отходы алюминия и алюминиевых сплавов разделены на три класса: лом и кусковые отходы (класс А), стружку (класс Б) и прочие отходы (класс Г). Класс А в свою очередь подразделен на 10 групп: 1) алюминий чистый (нелегированный), с содержанием Al не менее 99 %, в группу входят металлы марок: А999, А99, А97, А95, А85, А8, А7, А7Е, А6, А5, А5Е, АО, АДО, АД1; 2) сплавы алюминиевые деформируемые с низким содержанием магния, не более, %: Mg – 0,8, Cu – 4,8, Fe – 0,7, Si – 0,7, Zn – 0,3; в группу входят сплавы марок: Д1, В65, Д18, Д1П, АД31; 3) сплавы алюминиевые деформируемые с повышенным содержанием магния, не более, %: Mg – 1,8, Cu – 4,9, Fe – 0,7, Si – 0,7, Zn – 0,3; в группу входят сплавы марок: Д12, Д16, АМг1, Д16П; 4) сплавы алюминиевые литейные с низким содержанием меди, не более, %: Cu – 1,5, Si – 13, Fe – 1,5, Mg – 0,6, Zn – 0,5; в группу входят сплавы марок: АЛ5, АЛ32, АЛ2, АЛ4, АЛ9, АЛ34, АК9, АК7, АЛ5-1; 5) сплавы алюминиевые литейные с высоким содержанием меди, не более, %: Si – 8, Fe – 1,6, Mg – 0,8, Zn – 0,6; в группу входят сплавы марок: АЛ3, АЛ6, АК5М2, АК7М2, АЛ7, АЛ19, АК5М7, АЛ33; 6) сплавы алюминиевые деформируемые с высоким содержанием магния, не более, %: Mg – 6,8, Si – 0,8, Fe – 0,5, Cu – 0,2, Zn – 0,2; в группу входят сплавы марок: АМг2, АМг3, АМг4, АМг5, АМг6; 7) сплавы алюминиевые литейные с высоким содержанием магния, не более, %: Mg – 13, Si – 1,3, Fe – 1,5, Cu – 0,3, Zn – 0,2; в группу входят сплавы марок: АЛ8, АЛ27, АЛ13, АЛ22, АЛ23, АЛ28; 8) сплавы алюминиевые деформируемые с высоким содержанием цинка, не более, %: Zn – 7, Mg – 2,8, Cu – 2, Fe – 0,7, Si – 0,7; в группу входят сплавы марок: В95, 1915 и 1925; 9) сплавы алюминиевые литейные с высоким содержанием цинка, не более, %: Zn – 12, Mg – 0,3, Cu – 5, Fe –1,3, Si – 8; в группу входят сплавы марок: АЛ11, АК4М4, АК4М2Ц6; 10) низкокачественные лом и кусковые отходы алюминия и алюминиевых сплавов, не отвечающие требованиям всех вышеуказанных групп.

Группа 1 включает три сорта. Содержание металла в 1, 2 и 3-м сортах должно быть не менее 97, 90 и 85 % соответственно. Группы 2-5 подразделены на четыре сорта, содержание металла в 1-м сорте – не менее 96, во 2-м – не менее 90-93, в 3-м – не менее 80-95, в 4-м – не менее 75 %. Группы 6-9 имеют три сорта, содержание металла в 1-м сорте – не менее 96, во 2-м – не менее 80-95, в 3-м – не менее 75 %. Группа 10 включает два сорта, содержание металла в 1-м сорте – не менее 70, во 2-м – не менее 50 %.

Классификация стружки алюминия и алюминиевых сплавов по группам аналогична классификации лома и кусковых отходов.

Прочие отходы алюминия и алюминиевых сплавов (съемы, шлаки, шламы) подразделяют только по сортам в зависимости от металлургического выхода. К прочим отходам относят также алюминиевые тубы, фольгу, мелкую стружку и алюминиево-наждачную пыль.

Переработка вторичного алюминиевого сырья. Вторичное алюминиевое сырье состоит из производственных отходов (~75%) и амортизационного лома (~25 %). Состав отходов, %: стружки ~35; кусковые отходы ~32 и шлаки ~8. Лом с железными приделками составляет около 9 %. Разнообразие алюминиевого сырья обусловливает использование для его переработки различных видов печей. Обычно алюминиевый лом и отходы перерабатывают в одно-, двух- и трехкамерных отражательных печах и электрических индукционных тигельных печах.

Наибольшее распространение получили двухкамерные отражательные печи, сочетающие функции плавильного агрегата и миксера для корректировки химсостава и хранения металла на период разливки. Эти печи универсальны, их используют для плавки всех видов алюминиевого лома и отходов. На этих печах выплавляют около 80 % вторичных алюминиевых сплавов. Емкость плавильной камеры двухкамерных печей – от 10 до 30 т, а емкость копильника обычно, на 15 % больше емкости плавильной камеры. Для

кладки печей применяют шамотный кирпич.

Двухкамерная печь емкостью состоит из плавильной камеры размером 3500×1300×1800 мм, в торцевой стенке которой смонтированы топливосжигающие устройства. Копильник имеет такую же площадь пода, но более глубокую ванну. Рабочее пространство плавильной камеры соединено газоходом с копильником, откуда отходящие газы по борову поступают в газоочистные установки, а затем в дымовую трубу. На фронтальной стенке плавильной камеры и копильника расположены окна для завалки шихтовых материалов перемешивания ванны, снятия шлака и чистки печи. Все операции обслуживания печей механизированы и выполняются при помощи напольной завалочной машины.

Для производства алюминиевых сплавов используют лом и отходы, первичный алюминий и силумин, подшихтовочные компоненты (кремний, марганец, магний, медь, цинк) и вспомогательные материалы (флюсы), загрузку шихты ведут на сухую подину. В первую очередь загружают лом и кусковые отходы, после расплавления в печь начинают подавать стружку. По мере расплавления в печь загружают флюсы. В качестве защитных (покровных) флюсов применяют эквимолярные смеси хлоридов натрия и калия. Смесь готовят из сильвинита и хлоркалийэлектролита (отходов магниевого производства). Температура плавления флюсов 650 °С. Расход флюсов зависит от засоренности шихты и колеблется в пределах 100-400 кг/т готовой продукции. Температура в рабочем пространстве плавильной камеры в период плавления 1000-1200 °С. После расплавления шихты и снятия шлака расплав через летки переливают в копильник, от металла берут пробу на экспресс-анализ и по его результатам корректируют на заданную марку, затем жидкий сплав разливают в изложницы на конвейере.

Отходящие газы отражательных печей, содержащие до 0,15 % сернистого ангидрида, до 0,3 г хлористого водорода и до 2 г на 1 $м^3$ пыли, подвергают очистке.

Плавку алюминиевого лома с железными приделками проводят в оплавочных печах с боковой и верхней загрузкой. Производительность печей – 20-30 т в сутки. Оплавочные печи с боковой загрузкой отличаются от обычных отражательных наличием наклонного пода в оплавочной камере, который облегчает удаление железных приделок через рабочее окно и уменьшает соприкосновение железных приделок с расплавом алюминия. Загрузку лома в печь производят периодически отдельными порциями после оплавления предыдущей порции. Перед загрузкой железные приделки выгребают из печи мульдозавалочной машиной. По мере наполнения оплавочной камеры алюминиевым сплавом его переливают в копильник.

Печь с верхней загрузкой состоит из вертикальной оплавочной камеры и копильника. Загрузку лома осуществляют через верхнее отверстие оплавочной камеры, закрываемое откатывающейся крышкой, выгреб железных приделок – через рабочее окно в нижней части камеры. Расплав собирается в копильнике, откуда его выпускают и разливают в виде подготовительного сплава. Печь позволяет перерабатывать лом больших габаритов при более низком, чем в печах с боковой загрузкой, удельном расходе условного топлива – до 250 кг/т.

Электрические тигельные печи обычно применяют для переработки мелкой шихты – стружки и обрези. Электропечь ИАТ-6М состоит из следующих основных узлов: стального кожуха, тигля, индуктора, крышки печи с механизмом подъема и поворота. Печь наклоняется с помощью гидравлического механизма, токопровод к печи выполняется гибкими водоохлаждаемыми кабелями. Охлаждение медного индуктора водяное, температура воды на выходе из индуктора – не выше 55 °С. Тигель изготавливают из специального жаропрочного бетона или шамотно-кварцитовой массы, срок службы тигля – 12-15 месяцев. Мощность печи регулируют переключением ступеней напряжения питающего трансформатора.

Загрузку печей шихтой ведут на переходящую жидкую ванну, в печи при сливе готового сплава оставляют около одной четверти его количества. В первую очередь загружают лом, затем стружку, на поверхность шихты вводят небольшое количество (до 45

кг/т) флюса – сильвинит и хлоркалийэлектролит. После загрузки печь ставят под нагрузку, плавление ведут до образования жидкой ванны, жидкий металл нагревают обычно до 800 °С. В процессе плавления с поверхности ванны с помощью шумовки 2-3 раза удаляют оксиды – так называемые съемы. После полного расплавления шихты и тщательного перемешивания расплава отбирают пробу на экспресс-анализ, по результатам которого производят корректировку химического состава сплава. Готовый металл переливают в подогретый ковш и разливают на конвейере.

Повышение качества алюминиевых сплавов, получаемых из лома и отходов в отражательных и электрических печах, достигается рафинированием расплава от вредных примесей и неметаллических включений. На некоторых заводах рафинирование от цинка осуществляют в вакуумных индукционных печах, цинк улавливают в конденсаторах. Температуру в печи поддерживают 800-850 °С, содержание цинка в сплаве снижают с 1-3 до 0,1-0,3 %. Рафинирование от неметаллических включений и водорода производят путем фильтрации жидкого сплава через слой конвертерного (от конвертирования чугуна) шлака с одновременной продувкой азотом.

Переработка отвальных шламов глиноземного производства. Попутные продукты и отходы переработки глиноземсодержащего сырья образуются в технологическом цикле в виде шламов (концентрированных суспензий). Шламы от переработки нефелинов называют нефелиновыми шламами, от переработки бокситов – бокситовыми, от переработки алунитов – алунитовыми. Следует отметить условность этих названий, поскольку нефелиновые шламы не содержат нефелина (нефелиновой руды), а являются лишь попутным продуктом ее переработки, бокситовые шламы не содержат боксита, а алунитовые – алунита.

При производстве из нефелинов 1 т глинозема образуется 6-8 т нефелинового шлама, перерабатываемого на цемент. Поэтому при большой мощности предприятия, когда полная переработка нефелинового шлама на портландцемент экономически нецелесообразна, возникает проблема утилизации избыточного (отвального) шлама. На основании проведенных исследований намечены перспективные области использования бокситовых шламов, получаемых как при переработке бокситов по способу Байера [такие шламы часто называют красными шламами из-за высокого (40 %) содержания Fe_2O_3], так и по способу спекания. В перспективе – организация переработки и алунитовых шламов. Использование этих шламов приведет к повышению рентабельности комплексной переработки сырья, снижению себестоимости основного вида продукции – глинозема и к получению новых ценных технических продуктов.

Химический состав нефелинового шлама зависит от технологических условий, %: SiO_2 – 24-31, Al_2O_3 – 2-5, Fe_2O_3 – 2-5,5, CaO – 50-58, MgO – 0,2-2,2, п.п.п – 1-5,5. Таким образом, основными химическими компонентами нефелинового шлама являются CaO и SiO_2, соответствующие молярному соотношению $CaO:SiO_2=2:1$ и составляющие в сумме 85-88 %. Остальные оксиды можно рассматривать как второстепенные компоненты. По составу нефелиновый шлам следует считать основным материалом: $(CaO+ MgO)/(SiO_2+ Al_2O_3+Fe_2O_3)>1,5$. По фазовому составу нефелиновый шлам представляет смесь силикатов, гидросиликатов, гидроалюминатов, гидроферритов, карбонатов и т.д.

Практическое использование нефелинового (белитового) шлама обусловлено тремя основными группами свойств шлама: 1) на термохимических, определяющих возможность высокотемпературного взаимодействия шлама в ряде физико-химических систем и формирования спеков на его основе; 2) гидрохимических, определяющих закономерности взаимодействия шлама с водой и водными растворами кислот, щелочей и солей; 3) физико-механических (например, гранулометрический состав, пористость, прочность гранул, плотность).

Для получения стекла и стеклокристаллических материалов шихту составляют из нефелинового шлама в смеси с кварцевым песком, глиной или нефелином. Аналогичные способы применяют для получения на основе нефелинового шлама строительной керамики.

При обжиге нефелинового шлама с глиной (800-900 ºС) формируется керамика с хорошими техническими свойствами.

Нефелиновый шлам может быть компонентом сырьевых смесей, на основе которых синтезируются спеки как высокоосновные, так и низкоосновные. Эти спеки составляют основу силикатных материалов – портландцементного клинкера, керамики, стекла. Однако возможности высокотемпературного спекания шихт на основе нефелинового шлама для получения технических продуктов исчерпаны не полностью.

Чрезвычайно интересно и практически важно взаимодействие нефелинового шлама с другими щелочными системами, например, с растворами щелочных силикатов, которое приводит к реализации твердения в системе и образованию искусственного камня. Практическое использование такого процесса оказалось перспективным для ряда отраслей промышленности. Так, нефелиновый шлам может использоваться в качестве отвердителя жидкостекольных формовочных смесей в литейном деле, компонента огнеупорных растворов и бетонов на жидком стекле, кислотоупорных цементов, огне- и гидрозащитных покрытий на основе калиевого растворимого стекла.

Таким образом, комплекс уникальных химических и физико-химических свойств нефелинового шлама делает перспективным его использование в разных отраслях промышленности (рисунок 11.1).

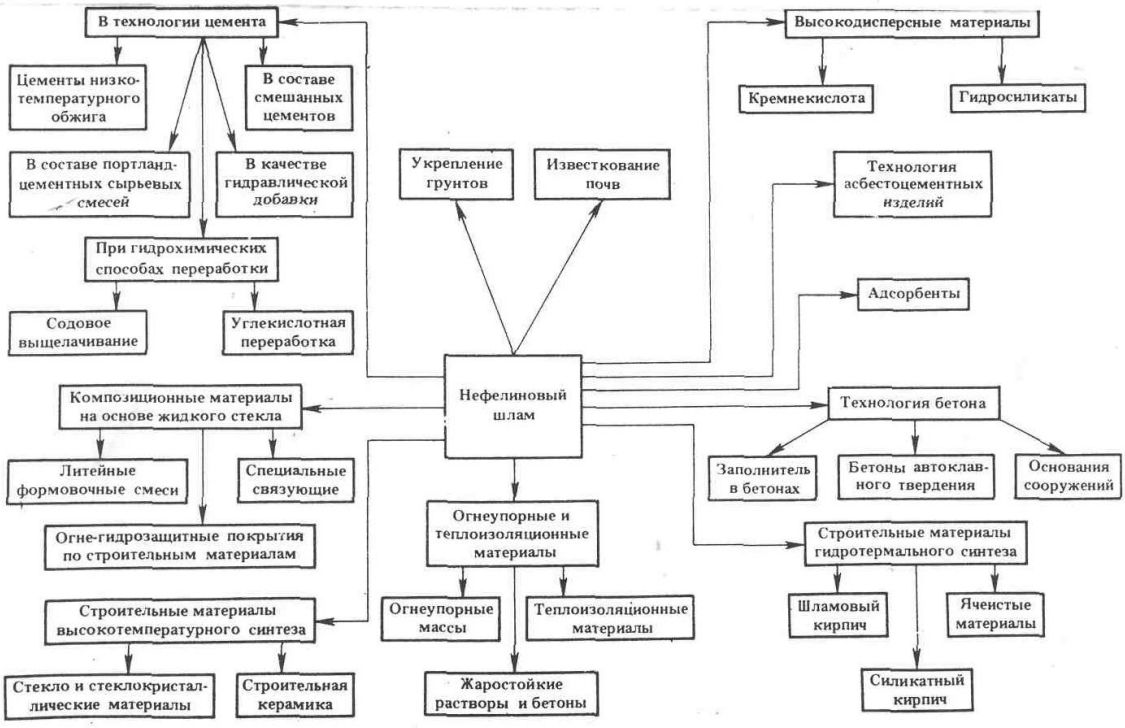


Рисунок 11.1 – Схема возможных областей использования нефелинового шлама

Очевидно, что использование нефелинового шлама в составе портландцементных сырьевых смесей и в качестве гидравлической добавки при производстве цементов является главным вопросом в проблеме практического применения нефелиновых шламов.

Переработка и использование бокситовых шламов в разных отраслях народного хозяйства обусловливаются химическим составом, фазовой характеристикой и физико-механическими свойствами (гранулометрическим составом, пористостью и т.п.) шламов.

Поскольку существуют, по крайней мере, две группы бокситовых шламов (байеровские и спекательные), принципиально отличающихся по химическому составу, фазовой характеристике и физическим свойствам, в большинстве случаев области практического использования этих групп шламов различны:

- группа 1 – байеровские шламы. Содержание основных оксидов, % (по массе): Fe_2O_3 40-45, Al_2O_3 10-15, CaO 10-15, SiO_2 5-10. Основные фазы: гематит, шамозит, гидрогранат, гидроалюмосиликат. Дисперсность фракции <5 мкм 50-70 %.

- группа 2 – спекательные шламы. Содержание основных оксидов, % (по массе): Fe_2O_3 20-25, CaO 40-45, SiO_2 15-20. Основные фазы: двухкальциевый силикат, магнезит, перовскит. Дисперсность фракции >55 мкм 90 %.

По содержанию железа байеровские отвальные шламы приближаются к составу бедных железных руд. Согласно литературным данным, выход железа при восстановительной переработке красного шлама составляет 70-90 %. Но, несмотря на логическую очевидность, такая переработка бокситового шлама сопряжена с рядом серьезных технических трудностей, осложняющих процесс производства чугуна из бокситовых шламов и экономически целесообразна лишь при организации крупного комплекса с одновременным производством чугуна, глинозема и цемента.

Технологическая схема переработки железистых бокситов на глинозем включает спекание мокрой размолотой шихты, состоящей из боксита, известняка и углеродного восстановителя во вращающейся печи в восстановительных условиях при 1150-1200 ºС, электроплавку при 1500-1600 ºС в дуговой электропечи полученного твердого клинкера (спека) с получением передельного чугуна и шлака. По окончании процесса плавки шлак и чугун раздельно разливаются в специальные ковши, а затем поступают на разливочную машину. Готовые чушки чугуна самосвалом перевозятся на склад.

Шлак из ковша выливается в специальные канавы, где, охлаждаясь, саморассыпается. Выщелачивание шлака осуществляется содовым раствором в мешалках при 70 ºС в течение 15-20 мин. Содовый раствор дозируют из расчета 1,5 моля $Na2O_y$ на 1 моль CaO. Концентрация Al_2O_3 в алюминатном растворе после выщелачивания шлака 55-60 г/дм^3. Этот раствор направляется в основное глиноземное производство на обескремнивание и выделение Al_2O_3, а шлам после выщелачивания и промывки используется в качестве сырьевого материала при производстве цемента.

Дозировка компонентов при восстановительном обжиге шлама: $CaO:Al_2O_3$=1,75:2,0; $CaO:SiO_2$=2,0; $CaO:TiO_2$=1,0. Выход металла (чугуна) составляет 96-97 %, последующее извлечение глинозема из шлака – 84-87 %.

Другие области применения бокситовых шламов показаны на рисунке 11.2.

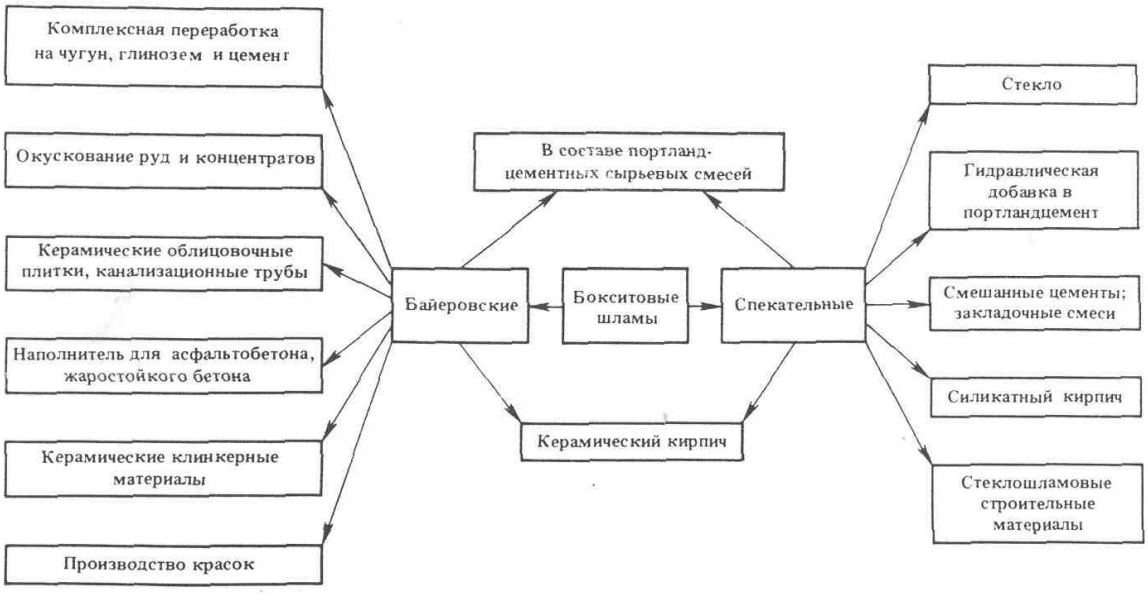


Рисунок 11.2 – Области использования бокситовых шламов

Характеристика и классификация техногенного сырья титана и магния. Лом и отходы титана и титановых сплавов разделены на три класса А, Б и З. Класс А – лом и кусковые отходы – подразделен на три группы: 1) Ti чистый (нелегированный); 2) сплавы титановые, легированные различными компонентами, кроме Sn; 3) сплавы титановые легированные Sn. Группы 1-3 подразделены на три сорта.

Классификация стружки (класса Б) и листовой обрези (класс З) титана и титановых

сплавов аналогична классификации лома и кусковых отходов. 1-3 группы стружки подразделены на два сорта, листовой обрези – на три.

Лом и отходы магния и магниевых сплавов подразделены на три класса: А, Б и Г.

Класс А – лом и кусковые отходы – делят на 5 групп: 1) магний и магниево-алюминиевые сплавы. Группа состоит из двух сортов, засоренность 1-го сорта - не более 2 %, 2-го – не более 15 %; 2) литийсодержащие магниевые сплавы. Засоренность 1-го сорта – не более 2 %, 2-го – не более 15 %; 3) магниевые сплавы и магний, не входящие в 1 и 2 группы. Засоренность 1-го сорта – не более 2 %, 2-го – не более 15 %; 4) магний и магниевые сплавы, указанные в группах 1 и 3, но сдаваемые не по маркам, а по группе. Засоренность 1-го сорта – не более 15 %, 2-го – не более 40 %; 5) лом и кусковые отходы магния и магниевых сплавов низкокачественные, содержащие Mg и магниевые сплавы не менее 50 %.

Класс Б – стружка брикетированная, содержащая Mg и магниевых сплавов не менее 50 %.

Класс Г – прочие отходы – шлаки (в слитках), содержащие Mg и магниевых сплавов не менее 50 %.

Современное производство титана и магния, в основном базируется на хлорной технологии и связано с высоким уровнем образования техногенных отходов. На Усть-Каменогорском титано-магниевом комбинате во времена его работы на максимальной производственной мощи ежегодно образовывалось до 76 тыс. т неутилизируемых хлоридных отходов, а общий объем осадков от трех шламонакопителей составлял более 1,5 млн. т. Основная причина образования отходов – взаимодействие с хлором примесей, содержащихся в исходном сырье, с получением промпродуктов и отходов производства: расплавов, пылей, возгонов, шламов, хлорсодержащих газов и минерализованных сточных вод. В таблице 11.1 приведен перечень некоторых промышленных отходов титаномагниевого производства с указанием места их образования в технологических схемах и наиболее ценных компонентов, которые теряются с отходами.

Таблица 11.1 – Перечень промышленных отходов титанового и магниевого производств

NN пп	Наименование отходов	Место образования отходов в технологических схемах	Ценные компоненты
1	2	3	4
Титановое производство			
1	Чугун от плавки ильменитового концентрата на шлак	При восстановительной электроплавке ильменитового концентрата получаются титановый шлак и металл (чугун)	Fe, Ti, C, Mn, Cr, Ni
1	2	3	4
2	Отработанный расплав титановых хлораторов (ОРТХ)	Расплав служит средой, в которой происходит хлорирование титанового сырья	TiO_2, $FeCl_3$, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $MnCl_2$, $CrCl_3$, Sc_2O_3, KCl, NaCl, RbCl, Cl
3	Возгоны системы конденсации хлорирования титанового сырья	При любых системах конденсации ПГС возгоны накапливаются в пылевых камерах, рукавных фильтрах	Ti, Fe, хлор и др.
4	Ванадийсодержащие кеки (пульпы)	Образуются при очистке TiCl от ванадия алюминиевым порошком (пудрой)	V_2O_S(5-12 %), Ti, Al
5	Отработанный расплав ванадиевого хлоратора (ОРВХ)	При хлорировании ванадийсодержащих кеков (пульп) в ванадиевом хлораторе (реакторе)	Ti, V, Al, K, Na, хлор
6	Аммониевые стоки ванадиевого производства	Образуются при переработке ванадийсодержащих кеков осадительными методами	NaCl, NH_4C1, V
7	Нерастворимый остаток выщелачивания ОРТХ	После выщелачивания ОРТХ остается твердый нерастворимый остаток (кек)	TiO_2, C, Fe_2O_3, ZrO_2, SiO_2
8	Рафинат скандиевого производства	Часть ОРТХ перерабатывают для извлечения из него скандия экстракционной технологией, при этом образуется рафинат	$FeCl_3$, $MgCl_2$, $CrCl_3$, $MnCl_2$, ZrO_2, KCl, NaCl, RbCl, HC1

9	Отвальный конденсат аппаратов восстановления	При магниетермическом восстановлении $TiCl_4$ и вакуумной сепарации реакционной массы	$MgCl_2$, Mg металлический
10	Отходы рассева и сортировки титановой губки (некондиц. Ti, губка)	На завершающем этапе получения титановой губки при рассеве и ручной сортировке губки	Ti металлический
Магниевое производство			
1	Отработанный расплав магниевых электролизеров (ОРМЭ)	Образуется при электролизе расплавленного безводного карналлита и $MgCl_2$	KC1, NaCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$, RbCl
2	Шлам карналлитовых хлораторов (ШКХ)	На второй стадии обезвоживания карналлита в карналлитовом хлораторе образуется шлам	$MgCl_2$, KC1, NaCl, MgO
3	Пыли и возгоны карналлитовых хлораторов	При обезвоживании карналлита хлорированием в системе пылеулавливания	$KCl\cdot MgCl_2$,(частицы карналлита), C, MgO
4	Возгоны электролизеров	В газоходных коллекторах магниевых электролизеров	$MgCl_2$, MgO
5	Шламоэлектролитная смесь	При электролизе безводного карналлита периодически из электролизера выводят ШЭС	$MgCl_2$, MgO, NaCl, KC1, Fe_2O_3
6.	Отходы рафинирования магния-сырца	В различных рафинировочных аппаратах в зависимости от способа рафинирования	MgO, $MgCl_2$, Mg-мет.

Переработка отходов титанового производства. Переработка отходов титановых сплавов. При производстве слитков, полуфабрикатов, и изготовлении изделий из титановых сплавов образуется значительное количество металлических отходов. В титановой промышленности образуются как обычные виды отходов: стружка, кусковые отходы и листовая обрезь, так и отходы, характерные только для титана: бой расходуемых прессованных электродов, короны слитков первого и второго переплавов, гарниссаж литейных печей.

Наиболее рационально использовать отходы в шихте для плавки слитков.

Отходы титановых сплавов используют для получения четыреххлористого титана. Хлорирование отходов проводят в хлораторах в расплаве хлористых солей. Отходы можно использовать в качестве добавки к подвергаемому хлорированию титановому шлаку, возможно хлорирование шихты, состоящей только из отходов. Этим способом перерабатывают стружку титановых сплавов, а также отходы титановой губки. Стружка должна быть измельчена до крупности 50 мм и не содержать больше 1 % мелких кусковых отходов; содержание других цветных металлов не должно превышать 3 %.

Титановые отходы, не содержащие Sn, применяют для непосредственного легирования и раскисления сталей, при производстве стандартного и высокопроцентного ферротитана. При этом стружку используют в брикетированном виде, кусковые и листовые отходы – в измельченном виде массой не более 10 кг.

Стандартный ферротитан (20 % Ti) производят двумя способами: алюминотермическим восстановлением и электропечным способом.

При алюминотермическом способе получения ферротитана отходы в виде кусков или стружки укладывают на дно подины, в которой расплавляется шихта. При этом отходы растворяют в образующемся ферротитане. Извлечение титана из отходов составляет: из кусковых 85-90 %, из стружки до 40 %.

При электропечном способе производства ферротитана отходы сплавов смешивают с остальными компонентами шихты (титановым концентратом, алюминием, железной рудой и известью) и также растворяют в процессе плавки.

Высокопроцентный титан (65-73 % Ti) получают сплавлением стального лома с отходами титановых сплавов в индукционных печах. Ферротитан плавят без флюса, так как во время плавки образуется защитная пленка оксидов титана. Его сливают в чугунные изложницы. Полученные слитки во время остывания самопроизвольно раскалываются на куски из-за термических напряжений.

Переработка чугуна от плавки ильменитового концентрата на титановый шлак. В зависимости от вида перерабатываемого титанового концентрата выход металла (чугуна) при электроплавке изменяется в широких пределах. При плавке ильменитового концентрата в чугун переходит, %: Fe - 96,5; Si - 11,8; V - 45,8; Ti - 0,85.

Чугун, выпускаемый непосредственно из печи, характеризуется следующим содержанием компонентов, %: 1,6-2,3 C; 1,05-0,03 Ti; 0,20-0,70 Si; 0,05-0,15 Mn; 0,08-0,30 S; 0,05-0,30 P; 6,03-1,10 Cr; ~0,10 V; ~0,08 Ni. Металл имеет следующие характерные особенности: по количеству углерода получающийся металл (отбеленный чугун) можно отнести к классу углеродистых сталей, содержащих в отличие от других подобных продуктов также и титан. Относительно небольшое содержание углерода в металле определяет его повышенную температуру плавления (1230-1300 °C) по сравнению с обычными доменными чугунами (1150-1200 °C). Следующей характерной особенностью металла является наличие в нем больших количеств серы и фосфора, не позволяющих непосредственно использовать его в качестве товарного продукта.

Из всех технически возможных и экономически обоснованных способов переработки металла на товарный продукт наиболее целесообразными являются следующие:

1) производство стали. После проведения дополнительной операции по десульфурации и дефосфорации он может быть разлит в чушки и реализован как товарный продукт. Учитывая наличие на титановых заводах титаносодержащих отходов (бракованная губка, стружка, отходы титановых сплавов), представляет значительный интерес получение на основе жидкого металла сплавов ферротитана;

2) изготовление размольных шаров. На основе металла может быть организовано производство размольных шаров для шаровых мельниц. Такие шары отличаются хорошими механическими свойствами. Потребность в них различных заводов и обогатительных фабрик в Республике Казахстан огромная;

3) производство технической дроби повышенной твердости. Металл может быть также использован в качестве добавки (до 15 %) в шихту для получения технической дроби. Последняя расходуется в больших количествах на машиностроительных заводах при обработке поверхности отливок, при производстве буровых работ в твердых породах и т.п.

Получение пентаоксида ванадия из алюмованадиевых пульп. Титановые руды, особенно ильмениты, содержат небольшие количества V_2O_5 (0,2 %). При восстановительной плавке ильменитового концентрата большая часть ванадия переходит в титановый шлак. В процессе хлорирования титанового шлака около 70 % ванадия концентрируются в техническом $TiCl_4$ в основном в виде $VOCl_3$ и частично VCl_4. Присутствие ванадия в титановой губке сильно ухудшает качество титана, а примесь ванадия в пигментном диоксиде титана придает цвет краске, тем самым снижает качество продукции.

Технический $TiCl_4$ проходит обязательную стадию очистки от соединений ванадия. Очистку технического $TiCl_4$ от ванадия проводят алюминиевой пудрой (порошком). Ванадий концентрируется в алюмованадиевой пульпе, содержание в которой V_2O_5 достигает 5-12 %.

Среди нескольких разработанных технологических схем извлечения ванадия из алюмованадиевого кека наиболее экономична хлорно-ректификационная.

Алюмованадиевые пульпы (кубовые остатки второй ректификации) содержат, %: $TiCl_4$ - 90,0; $VOCl_2$ - 3,5; а также $TiCl_3$, A1OC1, $AlCl_3$, $TiOCl_2$, $FeCl_3$. Содержание твердых взвесей в пульпе ~175 г/дм^3.

Первой операцией переработки пульпы является отгонка $TiCl_4$ испарением с накоплением ванадия в расплаве. Затем расплав хлорируют, получая конденсат-смесь жидких $TiCl_4$+$VOCl_3$. Ректификацией получают три продукта: технический $TiCl_4$, чистый $VOCl_3$ и промежуточную фракцию, обогащенную по $VOCl_3$. Чистый $VOCl_3$ является товарным продуктом, а из третьей фракции в результате ряда гидрометаллургических

операций получают товарный пентаоксид ванадия.

Описанная технологическая схема позволяет получать два товарных соединения ванадия: $VOCl_3$ и V_2O_5, которые используются как катализаторы в химической промышленности, а из V_2O_5 можно также получать ванадиевые лигатуры и металлический ванадий, необходимый для легирования сталей.

Извлечение скандия из отработанного расплава титанового хлоратора. При хлорировании титановых шлаков в солевом расплаве большая часть скандия (75-80 %) остается в отработанном расплаве, где концентрация Sc_2O_3 находится в пределах 0,01-0,03 %. В ОРТХ скандий находится в составе комплексных солей (К, Na,)$_3ScCl_6$.

Для извлечения Sc_2O_3 данный расплав подвергают выщелачиванию слабым раствором соляной кислоты (20-40 г/дм^3). Скандий извлекается в раствор в виде сольвата $ScCl_3 \cdot 6H_2O$ вместе с КС1, NaCl, $CaCl_2$, $MgCl_2$, $FeCl_3$, $A1Cl_3$ и другими хлоридами. Из раствора $ScCl_3$ извлекают экстракцией трибутилфосфатом (70 %-ный раствор ТБФ в керосине или твердый экстрагент ТБФ) по схеме:

$$ScCl_3 \cdot 6H_2O + 3ТБФ = ScCl_3 \cdot 3ТБФ \cdot 6H_2O.$$

Из экстракта после промывки концентрированной соляной кислотой (220-240 г/дм^3) реэкстрагируют скандий 7 %-ной НС1. Реэкстрат направляют на осаждение скандия в виде оксалата:

$$2ScCl_3 + 3H_2C_2O_4 = Sc_2(C_2O_4)_3\downarrow + 6HCl$$

После сушки и прокалки (300-600 °С) оксалата получают технический триоксид скандия (40-60 % Sc_2O_3). Повторяя операции растворения, экстракции и осаждения, включая при этом йодатную очистку от радиоактивных примесей (Th), получают Sc_2O_3, содержащий 99,9 % основного вещества.

Переработка конденсата аппаратов вакуумной сепарации титановой губки. На технологических переделах восстановления $TiCl_4$ и сепарации реакционной массы образуются отходы, содержащие магний и хлористый магний. К этим отходам относятся кольца с реторт, экранов, конденсат с экранов, хлористый магний, застывший на воронках и крышках ковшей при сливах его из аппаратов восстановления. Потери металлического магния с отходами конденсата составляют 1,8 %. Содержание магния, определенное по извлеченному при переплавке отходов конденсата металлу, достигает 71,9 % (массе).

Для извлечения металлического Mg с целью повторного использования его в процессе магниетермического получения титановой губки магнийсодержащие отходы титанового производства переплавляют либо в расплавленном флюсе в тигельных печах (в качестве флюса используется отработанный калиевый электролит состава, %: KCl -73,4; NaCl -17,0; $MgCl_2$+MgO - 0,7; $Mg_{мет}$ - 0,06; t=700 ºС; флюс:отходы=3:1), либо в трехфазных печах с солевым обогревом.

Переработка отходов магниевого производства. Отработанный расплав магниевых электролизеров. При электролизе безводного карналлита образуется отработанный электролит, который имеет средний состав, %: 72-76 КС1; 14-16 NaCl; 4-6 $MgCl_2$.

Отработанный электролит можно использовать для следующих целей: 1) в качестве товарного продукта (калийного удобрения); 2) как один из компонентов при получении искусственного карналлита из хлормагниевого раствора; 3) при получении рафинировочного флюса; 4) в титановых хлораторах при хлорировании титанового сырья; 5) для получения K_2CO_3, Na_2CO_3 и попутно солей рубидия.

Значительная часть отработанного электролита реализуется в виде товарного калийного удобрения. Согласно техническим условиям, такой продукт должен содержать не менее 72 % КС1, быть измельченным и фракция 1-3 мм должна составлять не менее 90 %. Отработанный электролит перерабатывают на кондиционное калийное удобрение различными способами.

Для утилизации отработанного расплава магниевых электролизеров на УКТМК жидкий расплав электролита подают на поверхность вращающегося полого барабанного кристаллизатора, охлаждаемого внутри проточной водой. Расплав застывает и сходит с

поверхности барабана в виде небольших тонких пластинок (чешуек), которые во время транспортировки на упаковку еще более измельчаются.

Получение 100 %-ного газообразного или жидкого хлора. Использование концентрированного и 100 %-ного хлора дает ряд преимуществ: увеличение производительности хлорирующих установок и систем конденсации, снижение расхода восстановителя, повышение качества технического $TiCl_4$, снижение затрат при хранении и транспортировке.

В промышленности существуют два основных способа получения чистого хлора из разбавленных хлоровоздушных смесей: конденсационный и абсорбционный.

Для титаномагниевых предприятий наиболее приемлем абсорбционный метод, т.к. на этих заводах в неограниченном количестве имеется $TiCl_4$, который избирательно абсорбирует хлор из хлоровоздушной смеси. Важно также и то, что $TiCl_4$ обладает сравнительно высокой температурой кипения, термостабильностью и не разрушает материал абсорбера.

Растворимость хлора в $TiCl_4$ вполне удовлетворительная: при нормальном давлении хлора 760 мм рт.ст. и температуре 10 °С она составляет 18,5 % (масс.). Высокий коэффицент разделения смеси Cl_2-$TiCl_4$ позволяет вести процесс ректификации хлора в одну стадию.

Анодный хлоргаз из цеха электролиза магния после фильтрации через насадку из пекового кокса и стекловолокна (стеклоткани) поступает в адсорбер. Абсорбер состоит из пленочной (нижней) и насадочно-тарельчатой (верхней) частей. Пленочная часть – это кожухотрубный теплообменник, в межтрубное пространство которого подается рассол с температурой 15-20 °С. В нижней (пленочной) части абсорбера поглощается основное количество хлора жидким $TiCl_4$, охлажденным до -10-15 °С и поступающим в верхнюю часть аппарата. В насадочно-тарельчатой части поглощается оставшаяся часть хлора. Абсорбция проводится при 0,3-0,6 ат. Газы, отводимые из абсорбера (абгазы), проходят каплеуловитель и направляются на санитарную очистку в цех очистки газов.

Раствор хлора в $TiCl_4$ из абсорбера подают бессальниковым центробежным насосом в два кожухотрубных теплообменника, а затем – в ректификационную колонну с решетчатыми тарелками провального типа.

Для обеспечения орошения колонны жидким хлором при температуре -10-15 °С, ректификацию проводят при давлении 2,4-3,0 ат, которые поддерживают регулирующим вентилем на выходе 100 %-ного газообразного хлора из дефлегматора. Полученный 100 %-ный хлор можно направить непосредственно в титановые расплавные хлораторы или сжижать в конденсаторе с последующим сбором и хранением в специальных емкостях.

Абсорбционная технология обеспечивает получение концентрированного или жидкого хлора с 98,0-99,3 %-ным извлечением его из анодного хлоргаза.

Контрольные вопросы:

1. Характеристика нефелиновых шламов глиноземного производства.

2. Классификация бокситовых шламов глиноземного производства.

3. Основные области применения нефелиновых и бокситовых шламов глиноземного производства.

4. Какие ценные компоненты помимо титана можно получить при переработке отходов титанового производства?

5. Какие ценные компоненты помимо магния можно получить при переработке отходов магниевого производства?