

УДК 669.1/2 3/295:622 – 15:622.788/7 621.928.8
МРНТИ 53.37.35
<https://doi.org/10.31643/2018/6445.44>

Комплексное использование
минерального сырья. № 4. 2018.
ISSN 2616-6445 (Online), ISSN 2224-5243 (Print)

А. Т. МАМУТОВА^{1,3}, А. А. УЛЬТАРАКОВА^{1*}, Е. И. КУЛЬДЕЕВ¹, А. М. ЕСЕНГАЗИЕВ^{1,2}

¹Институт металлургии и обогащения, Алматы, Казахстан, *e-mail: ult.alma@mail.ru

²Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева, Алматы, Казахстан

³Усть-Каменогорский титано-магниевого комбинат, Усть-Каменогорск, Казахстан

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПРЕДЛАГАЕМЫЕ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМ ПЕРЕРАБОТКИ ХЛОРИДНЫХ ОТХОДОВ ТИТАНО-МАГНИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Received: 11 June 2018 / Peer reviewed: 25 September 2018 / Accepted: 15 October 2018

Резюме. Рассмотрена проблема утилизации хлоридных отходов, образующихся при получении губчатого титана из ильменитовых концентратов в процессе Кроля 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. Хлоридные отходы титанового производства являются эффективными добавками в буровые растворы, улучшающие различные структурно-механические свойства последних. Предложен способ обезвреживания хлорсодержащих отходов путем перевода в водонерастворимую малотоксичную форму нейтрализацией кислых пульп известковым молоком. С хлоридными отходами теряются калий, магний, ниобий, тантал, скандий, марганец, хром и другие ценные металлы. В отходах титаномагниевого производства содержатся также рубидий и цезий, распределение которых по промпродуктам и отходам недостаточно изучено. Представлен обзор экологически безопасных, экономически оправданных технологий по переработке хлоридных отходов, который показал возможность извлечения скандия, ниобия и редкоземельных элементов 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, ниобий, калий, магний, хлорирование, выщелачивание, редкоземельные элементы,

Введение. 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 Кроля 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. Сырьем для получения электролизного магния является обезвоженный карналлит, а отработанный электролит применяется при хлорировании титановых шлаков. Природный карналлит предварительно обогащают и обезвоживают. На стадиях хлорирования

титанового шлака и электролиза магния образуется значительное количество хлоридных отходов.

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, а также 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 шлаках, 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.

Существующие способы переработки хлоридных отходов титано-магниевого производства. В настоящее время существует способ нейтрализации отработанных расплавов и возгонов титановых хлораторов [6], включающий:

- гидроразмыв отработанного расплава;
- циркуляцию пульпы до получения насыщенных по хлоридам растворов;
- нейтрализацию известковым молоком до $\text{pH} = 8,0 - 8,5$ и флокуляцию осадка;
- фильтрование и промывку осадка.

Непромытый осадок содержит, мас. %: 8,0 Fe; 2,1 Cr; 2,3 Mn; 0,9 Al; $\leq 0,03$ Th; 9,4 водорастворимых хлоридов натрия, калия, магния и кальция. Этот осадок представляет собой хранимую водонерастворимую малотоксичную форму отходов и может быть вывезен в отвал либо использован на предприятиях стройиндустрии.

Известно [7], что отходы титанового производства являются эффективными добавками в буровые растворы, улучшающие различные структурно-механические свойства последних. Показано, что введение в буровые растворы отходов хлоридов в количестве 0,5-1,5 % приводит к снижению вязкости буровых растворов за счет коагуляции дисперсной глинистой фазы ионами поливалентных металлов.

В работе [8], рассматривается способ обезвреживания хлоридных пылей титановых хлораторов на промышленном оборудовании непосредственно на месте их образования методом термогидролиза. Хлоридная пыль в виде пульпы ($\text{pH}=1-2$, $\rho=1,07$ г/см³) впрыскивается в печь с температурой рабочей зоны 1250-1300 °С. Процесс гидролиза хлоридов железа, марганца и алюминия, входящих в состав хлоридной пыли, протекает с образованием хлористого водорода.

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 кислотными 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 [9].

По приведенной стандартной технологии извлечения скандия [10] 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 % 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 (реэкстракт) с помощью 7 % раствора соляной кислоты. Из реэкстракта щавелевой кислотой осаждают оксалаты скандия и других металлов, полученную пульпу фильтруют, осадок оксалатов сушат и прокачивают при 700 °С и получают технический оксид скандия, содержащий 40-60 % оксида скандия.

Результаты совершенствования стандартной технологии приведены в работе [11]. 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-магний комбинат» (АО «УКТМК», 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 хлоркалийевого электролита (ОХКЭ) 30000 т – 39,5 %; отработанный расплав хлормагниевого 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 % [12].

С хлоридными отходами АО «УКТМК» теряются калий, магний, ниобий, тантал, скандий, марганец, хром и другие ценные металлы. В отходах титаномагниевого 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 термовакuumной 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 магний 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 [13].

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 [14] приведены результаты исследования возможности регенерации карналлита из ОРТХ и шламы магниевого производства: шлам ПНР, шлам магниевого электролизера хлормагниевого схемы (ШМЭХС), шлам магниевого электролизера карналлитовой схемы (ШМЭКС). Содержание хлоридов калия, магния и натрия приведены на рисунке 1.

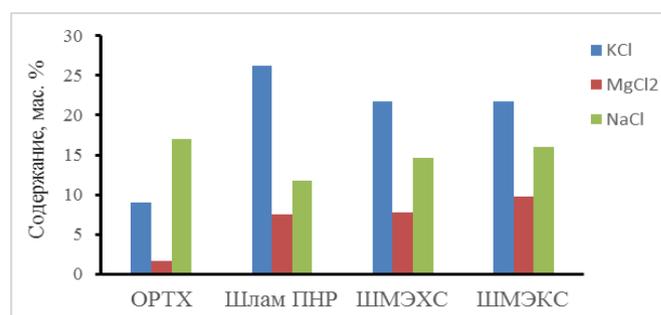


Рисунок 1 - Содержание KCl, MgCl₂, NaCl в хлоридных отходах АО «УКТМК»

Основной целью разработанной технологии было получение солевого раствора с карналлитовым модулем KCl/MgCl₂ = 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 магневых электролизеров. На первом этапе получали раствор водного выщелачивания с pH 1,2-1,8, который укрепляли соляной кислотой до 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.

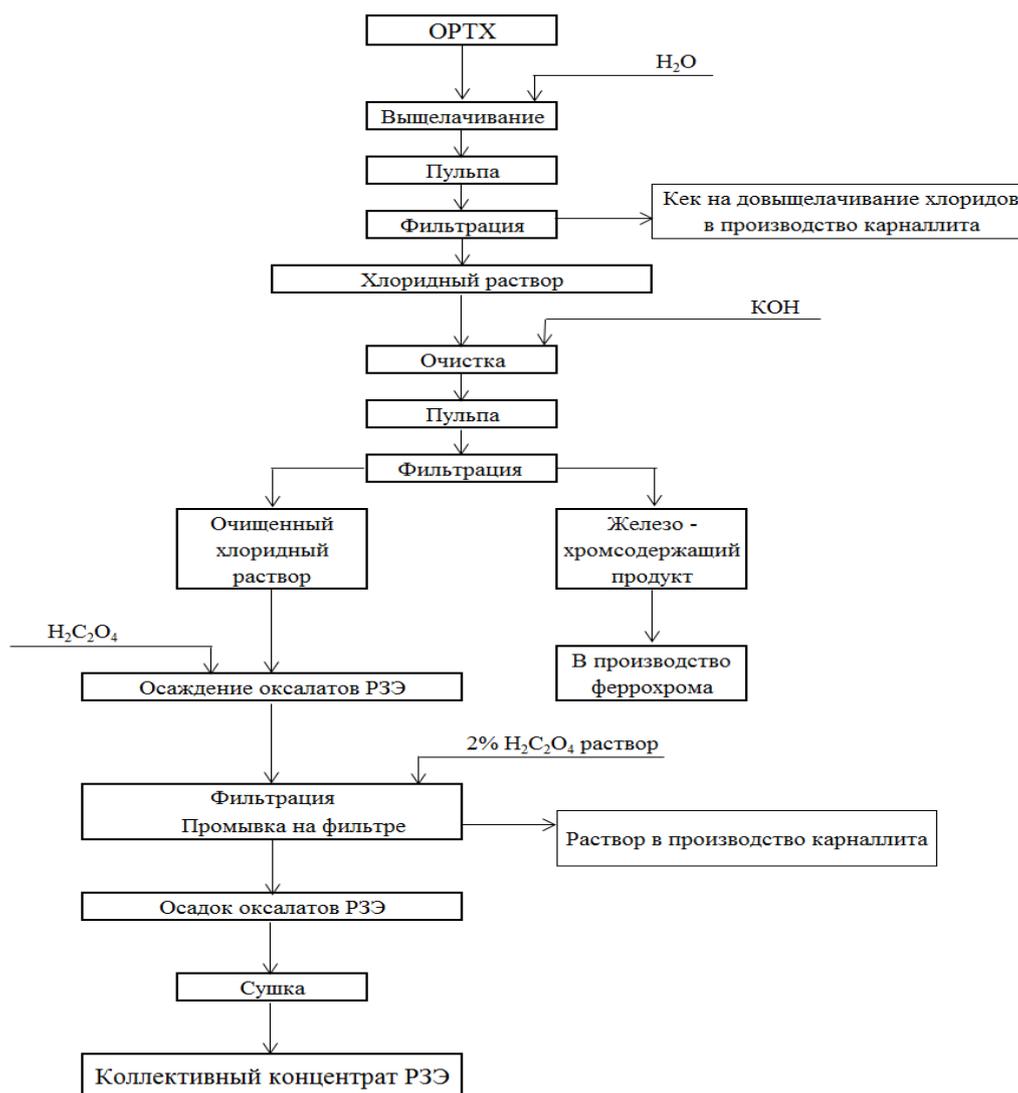


Рисунок 2 – Принципиальная технологическая схема получения концентрата РЗЭ из ОРТХ

В последнее время наблюдается рост востребованности редкоземельных металлов (РЗЭ), применяемых во многих высокотехнологичных отраслях промышленности.

Изучение распределения редкоземельных элементов по хлоридным отходам АО «УКТМК» показало, что одним из потенциальных сырьевых источников редкоземельных элементов являются отработанные расплавы титановых хлораторов. Состав редкоземельных элементов ОРТХ коммерчески привлекателен, так как доля диспрозия составляет 57 %, неодима 8 %, а маловостребованного церия всего 13 % [15]. Технологическая схема разработанной технологии приведена на рисунке 2. По данным химического анализа, содержание оксалатов РЗЭ – 96,0 %. Основные примеси –

оксалаты бария и железа, суммарное содержание которых 3,1 %.

Сквозное извлечение редкоземельных элементов из ОРТХ в коллективный концентрат составило 66 %, ориентировочный годовой экономический эффект технологии составил 530 тыс. долл. США.

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 [16, 17] извлечения ниобия из возгонов 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

T: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 % [18]. Полученный осадок может быть переработан с получением чистого пентаоксида ниобия по известным методикам.

Полученный раствор от выщелачивания возгонов ПК состава, г/дм³: 12,4 Fe; 4,1 Al; 2,5 Mn; 42 SO₄²⁻; 7,5 К; <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 [19, 20].

В настоящее время АО «УКТМК» продолжает работы по обезвреживанию и утилизации промышленных хлорсодержащих сточных вод титаномагниевого производства с целью получения компактного осадка и жидкой фазы, пригодной для использования в водообороте предприятия. В отличие от существующей технологии реагентной очистки промстоков титаномагниевого 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.

Выводы. Вышеприведенные способы переработки хлоридных отходов ОРТХ, возгонов ПК, шламов магниевого производства позволяют перерабатывать их с извлечением дополнительных продуктов. Однако, основными причинами, сдерживающими утилизацию отходов в полном объеме, являются отсутствие промышленных мощностей по подготовке отходов к утилизации, отсутствие средств для приобретения данных мощностей, а также недостаточно представительных опытно-промышленных испытаний по утилизации отходов из-за отсутствия опытно-промышленных цехов на предприятиях.

Для предприятий, производящих губчатый титан в шламоотвалах которых скопилось значительное количество хлорсодержащих отходов, весьма актуальной задачей по прежнему остается 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 [Электрон. ресурс] – 2018. – URL: <http://www.ereport.ru/articles/commod/titanium.htm>, (дата обращения 12.05.2018)
- 2 Qiongscha 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. -V. 174, - P.771-779. doi: 10.1016/j.jclepro. – 2017.09.240.
- 4 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.
- 5 Теплоухов А.С. Предотвращение загрязнения водных объектов отходами титано-магниевого

производства / автореферат дисс. канд. техн. наук. 2005. – 143 с.

6 Кудрявский Ю.П., Фрейдлина Р.Г., Бондарев Э.И., Азаров В.А., Поляков Ю.А. Технология локальной нейтрализации кислых растворов от гидроразмыва отходов титанового производства // Цветные металлы. – 1992. - №6. – С. 48-50.

7 Будник А.Г., Карпова Л.С. Применение гидролизанных отходов хлоридов титанового производства для очистки буровых растворов / Сборник научных трудов Обезвреживание и переработка отходов титано-магниевого производства Запорожье, 1987. – С. 26-29.

8 Закаблук А.Б., Мовсесов Э.Е., Пивовар А.Г., Свядош И.Ю. Высокотемпературное обезвреживание хлоридных отходов титано-магниевого производства / Сборник научных трудов Обезвреживание и переработка отходов титано-магниевого производства Запорожье, 1987. – С. 13-17.

9 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.

10 Пат. 2068392 РФ Способ извлечения скандия из отходов производства тетрахлорида титана // Кудрявский Ю.П., Волков В.В., Яковенко Б.И., Бондарев Э.И. опублик. 27.10.1996.

11 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.

12 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.

13 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. Опубли. офиц. бюл. Промышленная собственность МинЮст РК 15.08.2012, №8. – С.54.

14 Инновационный патент РК №19275 РК. Способ получения искусственного карналлита / Степаненко А.С., Алжанбаева Н.Ш. Опубли. 15.04.2008, бюл. №4.

15 Ультаракова А.А., Лохова Н.Г., Найманбаев М.А., Балтабекова Ж.А., Алжанбаева Н.Ш. Разработка комплексной технологии переработки отходов титаномагниевого производства // Материалы шестой между. науч.- практич. конф. «ГЕОТЕХНОЛОГИЯ-2013: Проблемы и пути инновационного развития горнодобывающей промышленности. Институт горного дела им. Д.А. Кунаева. – Алматы. – 2013. –С. 351-355

16 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. Опубли. 15.11.2005, бюл. №11.

17 Инновационный патент РК № 27912. Способ переработки возгонов титановых хлоратов / Ультаракова А.А., Найманбаев М.А., Онаев М.И., Уласюк С.М., Халелов А.М., Алжанбаева Н.Ш. Опубли.25.12.2013, бюл. №12.- С. 22.

18 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. Опубли. 16.08.2010, бюл. №8.

19 Ultarokova 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.

20 Ультаракова А.А., Найманбаев М.А., Онаев М.И., Алжанбаева Н.Ш., Ахмадиева Н.К. Исследование по получению обогащенного по ниобию промпродукта по схеме обжиг-спекание-выщелачивание // Комплексное использование минерального сырья. – 2014. – №3. –С.46-52.

REFERENCES

1 Electronic resource: <http://www.ereport.ru/articles/commod/titanium.htm>, (access date 12.05.2018). (in Eng).

1 Qiongsha 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. 177-182. (in Eng.).

2 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. 174. 771-779. doi: 10.1016/j.jclepro.2017.09.240. (in Eng).

3 Chervonyy I.F., Listopad D.A., Ivashchenko V.I., Sorokina L.V. *O fiziko-khimicheskikh zakonomernostyakh obrazovaniya titanovoy gubki* (On the physicochemical regularities of titanium sponge formation Nauchnyye trudy «Donetskiy natsionalnyy tekhnicheskij universitet). – Donetsk.

Metallurgiya=Donetsk. Metallurgy **2008**. 10 (141). 37-46. (in Russ).

4 Teploukhov A.S. *Predotvrashcheniye zagryazneniya vodnykh obyektov otkhodami titanomagniyevogo proizvodstva* (Prevention of pollution of water bodies with waste of titanium-magnesium production), avtoreferat diss. kand. tekhn. nauk. **2005**. 143. (in Russ).

5 Kudryavskiy Yu.P., Freydina R.G., Bondarev E.I., Azarov V.A., Polyakov Yu.A. *Tekhnologiya lokalnoy neytralizatsii kislykh rastvorov ot gidrorazmyva otkhodov titanovogo proizvodstva* (The technology of local neutralization of acidic solutions from the hydro-erosion of waste products of titanium production) *Tsvetnyye metally = Non-ferrous metals*. **1992**. 6, 48-50. (in Russ).

6 Budnik A.G., Karpova L.S. *Primeneniye gidrolizovannykh otkhodov khloridov titanovogo proizvodstva dlya ochistki burovykh rastvorov* (The use of hydrolysed waste of titanium chloride chlorides for cleaning drilling muds) *Sbornik nauchnykh trudov Obezvrezhivaniye i pererabotka otkhodov titanomagniyevogo proizvodstva Zaporozhye*. (Collection of scientific papers Neutralization and processing of waste products of titanium-magnesium production Zaporozhye.), **1987**. 26-29. (in Russ).

7 Zakabluk A.B., Movsesov E.Ye., Pivovarov A.G., Svyadoshch I.YU. *Vysokotemperaturnoye obezvrezhivaniye khloridnykh otkhodov titanomagniyevogo proizvodstva* (High-temperature detoxification of chloride wastes of titanium-magnesium production) *Sbornik nauchnykh trudov Obezvrezhivaniye i pererabotka otkhodov titanomagniyevogo proizvodstva Zaporozh'ye* (Collection of scientific papers Deactivation and processing of waste of titanium-magnesium production Zaporozhye), **1987**. 13-17. (in Russ).

8 Kudryavsky Yu.P., Volkov V.V. *Kontsentrirvaniye skandiya i toriya iz otkhodov proizvodstva tetrakhlorida titana, ikh razdeleniye i ochistka* (Concentration of scandium and thorium from wastes of production of titanium tetrachloride, their separation and purification) *Sbornik nauchnykh trudov Obezvrezhivaniye i pererabotka otkhodov titanomagniyevogo proizvodstva Zaporozh'ye* (Collection of scientific papers Deactivation and processing of waste of titanium-magnesium production Zaporozhye) **1987**. 30-37. (in Russ).

9 Pat. 2068392 RF *Sposob izvlecheniya skandiya iz otkhodov proizvodstva tetrakhlorida titana* (The method for extracting scandium from waste products of titanium tetrachloride) Kudryavskiy Yu.P., Volkov V.V., Yakovenko B.I., Bondarev E.I. publ. 27.10.1996. (in Russ).

10 Pat. 2068392 of the Russian Federation. Method for extracting scandium from waste products of titanium tetrachloride production. Kudryavsky Yu.P., Volkov VV, Yakovenko BI, Bondarev E.I. publ. 10.27.1996.

11 Zhinalina A.S., Kalenova A.S. *Izvlecheniye skandiya iz otkhodov titanomagniyevogo*

proizvodstva i vybor optimal'nogo rastvoritelya (Extraction of scandium from waste of titanium-magnesium production and selection of the optimum solvent). *Mezhdunar. nauchno-prakt. konf.* (Intern. scientific and practical work. Conf.). Sankt-Peterburg, **2015**. 67-69. (in Russ).

12 Khudaybergenov T.E., Shayakhmetov B.M., Zhaksybayev A.N., Nesipbayev R.R., *Ekologo-ekonomicheskaya otsenka ispolzovaniya khloridnykh otkhodov proizvodstva na UKTMK* (Ecological and economic assessment of the use of chloride waste products at UKTMP JSC). *Sbornik nauchnykh trudov KazNIPItsvetmet: Pererabotka poluproduktov i otkhodov khimiko-metallurgicheskikh proizvodstv* (Collection of scientific works of KazNIPItsvetmet: Processing of semiproducts and waste products of chemical and metallurgical industries). Almaty, **1994**. 17-28. (in Russ).

13 Pat. №25952 RK. *Sposob vakuumtermicheskoy pererabotki shlama pechi nepreryvnogo rafinirovaniya magniya* (Method of vacuum thermal processing of slurry of a continuous refining furnace for magnesium) Naymanbayev M.A., Pavlov A.V., Ultarakova A.A., Ulasjuk S.M., Onayev M.I.; opubl. ofits. byul. Promyshlennaya sobstvennost MinYust RK. 15.08.2012. 8, 54. (in Russ).

14 *Innovatsionnyy patent RK* (Innovative patent of the Republic of Kazakhstan) № 19275. *Sposob polucheniya iskusstvennogo karnallita* (Method for obtaining artificial carnallite) Stepanenko A.S., Alzhanbayeva N.Sh. opubl. 15.04.2008. 4. (in Russ).

15 Ultarakova A.A., Lokhova N.G., Naymanbayev M.A., Baltabekova Zh.A., Alzhanbayeva N.Sh. *Razrabotka kompleksnoy tekhnologii pererabotki otkhodov titanomagniyevogo proizvodstva* (Development of a comprehensive technology for waste processing of titanium magnesium production). *Materialy shestoy mezhd. nauch.-praktich. konf. «GEOTEKHNologiya-2013: Problemy i puti innovatsionnogo razvitiya gornodobyvayushchey promyshlennosti* (Materials of the Sixth Int. scientific-practical. Conf. "GEOTECHNOLOGY-2013: Problems and ways of innovative development of the mining industry.") Institut gornogo dela im. D.A. Kunayeva. Almaty. **2013**. 351-355. (in Russ).

16 Predpatent RK №16460 *Sposob pererabotki tverdykh khloridnykh vozgonov titanovogo proizvodstva* (Method of processing of solid chloride sublimates of titanium production) Stepanenko A.S., Pavlov A.V., Kenzhaliyev B.K., Abisheva A.E., Cheprasov A.I., Chaykovskiy S.N., Ushakov A.M., Khalelov A.M., Stukach M.A. opubl. 15.11.2005. 11. (in Russ)

17 *Innovatsionnyy patent RK* № 27912 (Innovative patent of the Republic of Kazakhstan) *Sposob pererabotki vozgonov titanovykh khloratorov* (Method for processing the sublimates of titanium chlorators). Ultarakova A.A., Naymanbayev M.A., Onayev M.I., Ulasjuk S.M., Khalelov A.M., Alzhanbayeva N.Sh. opubl.25.12.2013. 12, 22. (in Russ).

18 Innovatsionnyy patent RK № 22784 (Innovative patent of the Republic of Kazakhstan) *Sposob izvlecheniya niobiya iz otkhodov titanovogo proizvodstva* (Method for extraction of niobium from waste products of titanium production) Naymanbayev M.A., Pavlov A.V., Onayev M.I., Zhenisov B.Zh., Khalelov A.M. *Opubl.* 16.08.2010. 8. (in Russ).

19 Ultarakova 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. 1002-1004. (in Eng).

20 Ultarakova A.A., Naymanbayev M.A., Onayev M.I., Alzhanbayeva N.Sh., Akhmediyeva N.K. *Issledovaniye po polucheniyu obogashchennogo po niobiyu promprodukta po skheme obzhig-spekaniye-vyshchelachivaniye* (A study on the preparation of a niobium-enriched industrial product according to the firing-sintering-leaching scheme). *Kompleksnoye ispolzovaniye mineralnogo Syrta=Complex use of mineral resources.* 2014. 3. 46-52. (in Russ).

A. T. МАМУТОВА^{1,3}, А. А. УЛЬТАРАКОВА^{1*}, Е. И. КӨЛЬДҒЕЕВ¹, А. М. ЕСЕНҒАЗИЕВ^{1,2}

¹*Металлургия және кен байыту институты, Алматы, Қазақстан, *e.mail: ult.alma@mail.ru*

²*Қ. И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті, Алматы, Қазақстан*

³*Өскемен титан-магний комбинаты, Өскемен, Қазақстан*

ТИТАН-МАГНИЙ ӨНДІРІСІНІҢ ХЛОРИДТЫ ҚАЛДЫҚТАРЫН ҚАЙТА ӨНДЕУ МӘСЕЛЕЛЕРІН ШЕШУ ЖОЛДАРЫ МЕН КӘЗІРГІ ЖАҒДАЙЫ

Түйіндеме. Кроля процесі кезінде кеуекті титанды ильменитті концентраттан және табиғи карналлиттан металдық магнийді электролизбен алған кезде түзілетін хлоридті қалдықтарды утилизациялау проблемасы қаралған. Техногенді хлоридті қалдықтар атмосфераға шығарылуы кезінде топырақты және табиғи суды, түзілген қышқылды өндірістік сулар су объектілерін, шламжинағышта жайғастырылған қатты қалдықтар қоршаған ортаны ластап, айтарлықтай қауіп төндіреді. Бур ерітіндісіне, әр түрлі құрылым-механикалық қасиеттерді арттыру мақсатында, титан өндірісіндегі хлоридті қалдықтар қосу эффективті болып табылады. Хлорлы қалдықтарды әк сүтімен қышқыл пульпаны нейтрализациялаудың, суда ерімейтін токсикалығы төмен формаға өткізудің әдісі ұсынылған. Хлоридті қалдықтармен бірге калий, магний, ниобий, тантал, скандий, марганец, хром және тағы басқа металдар жоғалады. Промпродукт және қалдықтарда таралуы бойынша әзірше дұрыс зерттелінбеген рубидий және цезий титанмагний өндірісіндегі қалдықтарда кездеседі. Скандийді, ниобийді және сирек жер элементтерін хлоридті қалдықтардың алуға және титан мен магнийді қайта өндіріске қосуға мүмкіндік тудыратын экологиялық қауіпсіз, экономикалық орынды технологиялар бойынша шолу көрсетілген. Сирек жер металдарының минералды шикізаты көздерінің сарқылуымен техногенді қалдықтарды қайта өндеу актуальді және перспективті болып табылады.

Түйін сөздер: хлоридті қалдықтар, сирек жер элементтері, карналлит, ниобий, калий, магний, хлорлеу, шаймалау

A.T. MAMUTOVA^{1,3}, A.A. ULTARAKOVA^{1*}, E.I. KULDEEV¹, A.M. ESENGAZIEV^{1,2}

¹*Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation, Almaty, Kazakhstan, *e.mail: ult.alma@mail.ru*

²*Kazakh National Research Technical University named after K.I. Satpayev, Almaty, Kazakhstan*

³*Ust-Kamenogorsk Titanium and Magnesium Plant, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan*

MODERN CONDITION AND PROPOSED SOLUTIONS FOR PROCESSING CHLORIDE WASTE PROCESSES OF TITANIUM-MAGNESIUM PRODUCTION

Abstract. The problem of utilization of chloride wastes formed in the production of sponge 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. Chloride wastes of titanium production are effective additives in drilling muds, improving the various structural and mechanical properties of the latter. A method for neutralizing chlorine-containing waste is proposed by transferring it into a water-insoluble, low-toxic form by neutralizing acidic pulps with lime milk. With chloride waste, potassium, magnesium, niobium, tantalum, scandium, manganese, chromium and other valuable metals are lost. In the waste of titanomagnesium production there are also rubidium and cesium, the distribution of which by industrial products and wastes is not sufficiently studied. 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 rare earth elements 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, rare earth elements, carnallite, niobium, potassium, magnesium, chlorination, leaching

Поступила 11.06.2018