

Таким образом, проведенные исследования химического и элементного состава золы Северской ТЭЦ показывают на возможность её использования в качестве сырьевого компонента для производства серозолобитумных смесей.

Литература

1. Волокотин О.Г. Физико-технические процессы получения силикатных расплавов и материалов на их основе в низкотемпературной плазме: Дис. ... докт. техн. наук. – Томск, 2016 г. – 283 с.
2. Галдина В.Д. Серобитумные вяжущие: монография / В. Д. Галдина. – Омск: СибАДИ, 2011. – 124 с.
3. Глухова М.В. Топливо-энергетический комплекс Российской Федерации и экологическая безопасность / М.В. Глухова. – М.: Изд.-во Новый век, 2003. – 172 с.
4. Лялик Г.Н. Электроэнергетика и природа / Г.Н. Лялик. – М.: Энергоатомиздат, 1995. – 352 с.
5. Методические рекомендации по технологии применения в асфальтобетоне отвальных золошлаковых смесей теплоэлектростанций, Министерство транспортного строительства, Москва 1978. – 12 с.
6. Методические рекомендации по применению асфальтобетонов с добавкой серы и по технологии строительства из них дорожных покрытий, Министерство транспортного строительства, Москва 1986. – 9 с.

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕАБОТКИ ИЛЬМЕНитОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

К.Л. Занавескин^{1,2}, Л.А. Черезова³, О.В. Бурмакина³

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва, Россия

² Филиал АО «Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова», г. Москва, Россия

³ ПАО «ВСМПО-АВИСМА», г. Березники, Россия

Крупнейшим мировым производителем металлического титана и изделий из него является ПАО «ВСМПО-АВИСМА». На долю этой компании приходится около 30% мирового производства титана. Процесс производства титана осуществляется по методу Кроля, в основе которого лежит восстановление тетрахлорида титана расплавленным металлическим магнием. Последующая вакуумная сепарация хлорида магния и остаточного магния позволяет получить высококачественную титановую губку.

Исходным сырьём для получения тетрахлорида титана являются ильменитовые концентраты. В табл. 1 представлен типичный химический состав ильменитового концентрата (Вольногорский горно-металлургический комбинат), который применяется на предприятии. Восстановительная плавка ильменита обеспечивает комплексность переработки ильменитового концентрата. Процесс плавки позволяет обогатить сырьё и получить титановый шлак, при этом основная масса железа выделяется в качестве товарной продукции – чугуна. Плавку проводят в рудотермических электродуговых печах переменного тока с использованием в качестве восстановителя антрацита. В процессе плавки образующиеся расплавы чугуна и титанового шлака расслаиваются из-за разности их плотностей. По окончании плавки из нижней части печи вначале осуществляют выпуск жидкого чугуна, а затем титанового шлака.

Таблица 1

Химический состав ильменитового концентрата

TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MnO	Cr ₂ O ₃	CaO	MgO	V ₂ O ₅	Прочие
63,60	29,10	2,10	1,90	0,95	0,94	0,25	0,49	0,19	0,48

В табл. 2 представлен типичный химический состав получаемого титанового шлака. Весь титан и часть железа входят в его состав в форме псевдобрукит - карроит кристаллической структуры типа X₂³⁺TiO₅ - Y²⁺Ti₂O₃, где X трехвалентный металл, такой как Ti, Al, V, Cr, и т.д., а Y двухвалентный металл, такой как Mg, Fe, или Mn. В виде отдельных фаз титановый шлак содержит кварц, крестобалит и стеклянную фазу, которая в основном состоит из оксидов кальция, калия, алюминия и кремния. Содержание диоксида титана в титановом шлаке не превышает ~85%, поскольку увеличение содержания титана повышает температуру плавления шлака, что приводит к сложностям выпуска титанового шлака из рудотермической печи. По этой причине остаточное содержание железа в шлаке составляет около 6-8% в пересчете на высший оксид.

Таблица 2

Химический состав титанового шлака

TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MnO	Cr ₂ O ₃	CaO	MgO	V ₂ O ₅	Прочие
85,20	7,58	2,51	0,85	1,23	0,81	0,34	0,66	0,32	0,50

Таким образом, восстановительная плавка ильменита позволяет повысить содержание диоксида титана в сырьё приблизительно на 20%, а содержание примесей в нем остаётся на высоком уровне и составляет до 15%. При этом из-за высоких энергетических затрат на стадию плавки цена шлака возрастает приблизительно в 6-7 раз по сравнению со стоимостью исходного ильменитового концентрата.

Титановый шлак измельчается в шаровой мельнице и смешивается с антрацитом и хлоридом натрия.

Приготовленная таким образом шихта поступает на стадию хлорирования. Хлорирование осуществляется в реакторе, заполненном расплавом хлорида натрия при температуре ~750°C. В нижнюю часть реактора через фурмы подают анодный хлор газ, шихта дозируется из верхней части реактора на зеркало расплава. В процессе диоксид титана в присутствии углерода взаимодействует с хлором, что приводит к образованию тетрахлорида титана и оксидов углерода. Примеси, содержащиеся в шлаке, также хлорируются, при этом часть образующихся хлоридов покидает реакционную зону в составе парогазовой смеси, которая в основном состоит из паров тетрахлорида титана, оксидов углерода, остаточного количества хлора, хлоридов алюминия, железа и пыли непрореагировавших компонентов шихты. Хлориды алюминия и железа вступают в химическое взаимодействие с хлоридом натрия, образуя тетрахлоралюминат натрия (NaAlCl₄) и тетрахлорферрат натрия (NaFeCl₄). Парциальное давление и степень диссоциации этих соединений при температуре процесса незначительны, поэтому они накапливаются в расплаве. Кроме того, в расплаве накапливаются высококипящие хлориды металлов, в том числе хлориды магния, калия и кальция, а также трудно хлорируемые примеси такие как кварц, кристобалит и стеклянная фаза. Для обеспечения заданной производительности титановых хлораторов, а также полного усвоения хлора, действующая концентрация TiO₂ в расплаве поддерживается на уровне 5-10%, а углерода 10-15%. Чтобы избежать чрезмерного накопления примесей производят обновление расплава путём подачи хлорида натрия, содержащегося в шихте, и периодического слива расплава. Совместно с расплавом из реактора выводится и часть непрореагировавшего диоксида титана и углерода. Отработанный расплав размывается водой, при этом оставшаяся твёрдая фаза, состоящая в основном из оксидов кремния и титана, вывозится на полигон, а сточные воды подвергается очистке от ионов тяжелых металлов. Потери диоксида титана, связанные с выводом отработанного расплава титановых хлораторов, составляют около 7%. Из-за высокой себестоимости производства титанового шлака столь существенные потери TiO₂ снижают технико-экономические показатели производства. Кроме того, отсутствие решений по переработки образующихся твёрдых отходов ухудшает экологическую ситуацию на предприятии.

Повышение эффективности комплексной переработки ильменитовых концентратов может быть достигнуто за счёт возврата диоксида титана из нерастворимого остатка отработанного расплава титановых хлораторов.

Изучение химического состава проб твёрдого остатка показало, что его состав непостоянен. В табл. 3 представлены данные усреднённого химического состава нерастворимого остатка.

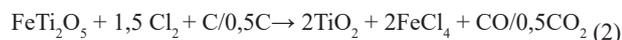
Таблица 3

Химический состав нерастворимого остатка расплава титановых хлораторов

TiO ₂	Fe _{общ}	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MnO	Cr ₂ O ₃	CaO	MgO	V ₂ O ₅	C
30-50	2-3	6-8	12-21	0,3-0,4	0,5-0,6	0,1-0,2	0,2-0,4	0,1	13-20

Для исследования вещественного состава проба нерастворимого остатка была разделена путём ситования на узкие фракции. Каждая из полученных фракций подвергалась делению по плотности в тяжелой жидкости – бромформе (плотность 2,89 г/мл). Полученные легкие и тяжелые фракции исследовались методами атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой, растровой электронной микроскопии и рентгенодифракционного анализа.

Главными компонентами фазы структуры псевдобрукита в титановом шлаке является твёрдый раствор FeTi₂O₅ – Ti₃O₅. Воздействие хлора на компоненты твёрдого раствора в присутствии углерода описывается следующими уравнениями:



Таким образом, хлорирование титанового шлака приводит к разложению фазы псевдобрукита и образованию в прохлорированном остатке диоксида титана в форме рутила и анатаза.

Другими компонентами твёрдого остатка являются диоксид кремния, представленный в форме кварца и кристобалита, стеклянная фаза и углерод.

Проведенные исследования показали принципиальную возможность выделения диоксида титана из нерастворимого остатка. Максимальное раскрытие сростков диоксида титана со стеклянной фазой и диоксидом кремния наблюдается в классе крупности -160 мкм. Выход данного класса крупности составляет 36% от общей массы нерастворимого остатка. В процессе хлорирования происходит уменьшение размеров зерен за счёт превращения диоксида титана в TiCl₄, что приводит к раскрытию сростков. Разница в плотностях тяжелого компонента – диоксида титана и легких компонентов – диоксида кремния и стеклянной фазы позволят провести обогащение нерастворимого остатка методами гравитационной сепарации. При этом фракцию с крупностью зерен более 160 мкм целесообразно возвращать на стадию подготовки шихты к хлорированию, поскольку её дробление и последующее хлорирование приводит к раскрытию сростков диоксида титана.