тиімділікпен өтеді. Біз pH ерітіндіден 1ден 7ге дейін аралықтағы мәндерімен А-500 иониттің сорбция сыйымдылығының өзгеруінің тәуелділігін зерттеп білдік. pH 4,0-5,0 де молибден өте тиімді сорбциялаған. Осы аралықта кенді сілтісіздендіру кезінде pH 2,4-2,6 уранмен бірге сілтісіздендіруге қалған ерітіндісіне 70-80 % молибденді өткізуге мүмкіндік беретіні анықталды. Қазіргі уақытта пайдаланатын өндірістік шарттардағы сода-хлоридпен салыстыруында молибденнің хлорид-сілтілі десорбция параметрін анықтау мақсатында процестің кинетикасы алынған. Сода-хлорид қарағанда хлорид-сілті ерітіндісі молибденнің десорбциясының жоғарғы жылдамдығына ие болатыны анықталған. Натрий хлорлы концентрациясы 30 г/дм^3 жоғары ерітіндісінде молибден өте толық элюирлейді.. Сілтілі концентрациясының элюирлейтін ерітінділерінде 30-40 г /дм^3 тиімді деп санауға болады.

Түйін сөздер: молибден, кондициоланбаған уранқұрамдас кен, сорбция, десорбция, ионит

Summary

In weak-acid solutions molybdenum is in the polyanion form and absorbed on the anion exchangers from these mediums with higher efficiency than from the carbonate and neutral solutions. We studied the dependence of the sorption capacity of resin A-500 on solution pH in the value range from 1 to 7. It was found that molybdenum is most efficiently adsorbed at pH 4.0-5.0. In the given interval leaching of the ore can transfer 70-80% of molybdenum into a solution, the remaining one is leached together with uranium at pH 2.4-2.6. In order to find the parameters of the alkaline-chloride molybdenum desorption, kinetics of the process was determined in comparison with currently used in the production soda-chloride environment. It is found that alkali chloride solutions have a higher rate of molybdenum desorption in comparison with soda-chloride solutions. Molybdenum is more fully eluted at sodium chloride concentrations in the solution above 30 g/dm^3. The optimum concentration of alkali in the eluting solvent should be considered as 30-40 g/dm^3.

Key words: molybdenum, uraniferous off-grade ore, sorption, desorption, ionite

Поступила 20. 05. 2013.

УДК *669.295'721.054.8:549.464.1*

Комплексное использование минерального сырья. № 2. 2013.

А.А. УЛЬТАРАКОВА*, М.А. НАЙМАНБАЕВ, М.И. ОНАЕВ, С.М. УЛАСЮК, Н.Ш. АЛЖАНБАЕВА

АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», г. Алматы
*ult.alma@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОЧИСТКЕ РАСТВОРОВ, ПРИГОДНЫХ ДЛЯ СИНТЕЗА КАРНАЛЛИТА

Результаты исследований по выщелачиванию отработанного расплава титанового хлоратора (ОРТХ) водой показали, что с увеличением соотношения Т:Ж улучшается фильтрация и увеличивается извлечение солей калия и магния в раствор. При выщелачивании ОРТХ растворами соляной кислоты с увеличением концентрации содержание примесей в растворе увеличивается, что отрицательно сказывается на дальнейшей очистке раствора. По результатам исследований по выщелачиванию шламов магниевого производства растворами соляной кислоты различной концентрации было определено, что с увеличением концентрации увеличивается извлечение магния в раствор до 54%. В качестве реагентов для осаждения примесей из растворов от выщелачивания хлоридных отходов титано-магниевого производства использовали шламы магниевого производства. Луч -

шая очистка растворов от выщелачивания ОРТХ происходит при добавлении шлама магниевого электролизера карналлитовой схемы (ШМЭКС) крупностью -1+0,5 мм и шлама печи непрерывного рафинирования (ШПНР) крупностью-2+0,5 мм. При совместном выщелачивании ОРТХ с ШПНР растворы получались более чистыми по отношению к примесным компонентам. Оптимальным процентным соотношением было определено ОРТХ:ШПНР=70:30. Стехиометрическое соотношение $KCl/MgCl_2$ в растворе при этом составило 3,76.

Ключевые слова: синтетический карналлит, твердые хлоридные отходы, выщелачивание, хлорид калия, хлорид магния

Введение. При производстве титана магнийтермическим восстановлением тетрахлорида титана на Усть-Каменогорском титано-магниевом комбинате (АО «УКТМК») образуется большое количество твердых отходов, содержащих соли щелочных и щелочноземельных металлов и оксиды сопутствующих ильмениту цветных и редких металлов. В настоящее время эти отходы складируют в отвалы, тем самым загрязняя окружающую среду. На протяжении многих лет эту проблему пытались решить путем выщелачивания хлоридных отходов водой или слабыми растворами минеральных кислот в зависимости от необходимости получения полезного продукта, в частности, синтетического карналлита, используемого на этом же производстве в качестве реагента. Одним из первых способов переработки хлоридных отходов был предложен способ, по которому твердые отходы растворяют в воде и обрабатывают каустическим магнезитом (MgO) для осаждения гидроксидов железа, алюминия, марганца и оксида кремния [1-3]. После отделения осадок гидроксидов направляют в отвал, а фильтрат обрабатывают гипохлоритом кальция или хлорной известью ($Ca(ClO)_2$) для окисления Fe^{2+} в Fe^{3+}. Образовавшийся осадок гидроксида железа отделяют, фильтрат смешивают с отработанным электролитом и кристаллизуют синтетический карналлит. Другой способ переработки хлоридных отходов титано-магниевого производства отличается тем, что отходы титанового и магниевого производств перерабатывают раздельно [4]. Отходы титанового производства выщелачивают водой, магниевого производства - соляной кислотой, полученные фильтраты смешивают и нейтрализуют магнезитом. Образовавшийся осадок гидроксидов металлов отделяют от раствора, промывают и обрабатывают серной кислотой с получением сульфатов железа, марганца, алюминия. После отделения гидроксидов раствор, содержащий хлориды магния, калия, натрия, кальция, смешивают с отработанным электролитом при соотношении $MgCl_2$:KCl=1:1,6 и после выпаривания и охлаждения получают карналлит.

Существуют способы переработки [5-7] отработанного расплава титановых хлораторов (ОРТХ), включающие выщелачивание, термогидролиз или щелочной гидролиз осветленных кислых растворов с дальнейшим извлечением синтетического карналлита из осветленных нейтральных хлоридных растворов, отличающиеся различным извлечением компонентов. Один из этих способов [7] состоит из нескольких стадий. ОРТХ сливают в воду, концентрируют пульпу путем циркуляции, обрабатывают раствором полиакриламида, осаждают из осветленных растворов гидроксиды металлов щелочным реагентом. Осаждение ведут последовательно в три стадии. Сначала при pH 3,5-5,0, преимущественно 4,0-4,5, осаждают гидроксиды хрома, тория и продуктов его распада, которые отделяют от раствора. Затем осаждение ведут в

присутствии окислителя при pH 2,5-3,5 в течение 20-50 ч, после отделения осадка оксигидроксида железа осаждение проводят при pH 9,5-11,0, преимущественно 10,0-10,5, в течение 4-6 часов. К недостаткам способа относится неудовлетворительная фильтрация, длительность осаждения железа и марганца, большое количество растворов для упаривания до карналлита, что приводит к громоздкому аппаратурному оформлению.

В Казахстане не освоены месторождения магниевого сырья, поэтому его приходится ввозить из-за рубежа в виде карналлита. Из-за ограничения поставок из России и Китая АО «УКТМК» приходиться закупать карналлит по достаточно высокой цене. В связи с этим получение карналлита из хлоридных отходов титано-магниевого производства остается актуальным.

Цель работы заключалась в получении очищенных растворов от выщелачивания отходов титано-магниевого производства, пригодных для производства синтетического карналлита.

Реагенты. Для исследований были взяты отработанный расплав титанового хлоратора (ОРТХ) и шламы магниевого производства. Пробы ОРТХ разделялись на две части ОРТХ-1 и ОРТХ-2, проба ОРТХ-1 состояла из более крупных и твердых кусков. Из шламов магниевого производства были отобраны: шлам печи непрерывного рафинирования магния (ШПНР), шлам магниевого электролизера хлормагниевой схемы (ШМЭХС), шлам магниевого электролизера карналлитовой схемы (ШМЭКС). В работе использовали соляную кислоту марки «хч». Состав хлоридных отходов приведен в таблице 1.

Методика проведения эксперимента. Водное и кислотное выщелачивание хлоридных отходов проводили в стеклянных реакторах. Для снятия диффузионных ограничений применяли интенсивное перемешивание. Скорость вращения мешалки составляла 500 об/мин.

Таблица 1 - Химический состав отходов титано-магниевого производства АО «УК ТМК»

Наименование отходов	Содержание металлов, % (масс.)										
	Nb	Ti	Fe	K	$Mg_{хлорид}$	$Mg_{оксид}$	Na	Cr	Mn	Al	Si
ОРТХ-1	0,04	3,6	12,7	1,66	1,4	1,4	0,82	-	0,49	9,5	-
ОРТХ-2	0,023	1,05	13,5	7,1	1,1	<0,1	3,6	1,11	3,35	2,3	4,1
ШПНР	-	0,54	1,08	13,7	1,89	19,47	4,63	0,03	0,007	н/о	< 0,2
ШМЭХС	-	0,84	2,1	11,4	1,98	19,47	5,74	0,05	0,013	н/о	< 0,2
ШМЭКС	-	1,16	2,7	11,4	2,48	16,35	6,29	0,05	0,025	0,003	< 0,2

Химический анализ образцов выполнен на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Optima 2000 DV. Рентгенофазовый анализ проб хлоридных отходов титано-магниевого производства проведен на аппарате D8 Advance (Bruker).

Экспериментальная часть и обсуждение результатов. Обработка полученных данных дифрактограмм и расчет межплоскостных расстояний проводились с помощью программного обеспечения EVA. Расшифровка проб и поиск фаз проводи -

лись по программе Search/match с использованием базы данных картотеки ASTM.

На рисунке 1 представлена дифрактограмма пробы ОРТХ-1.

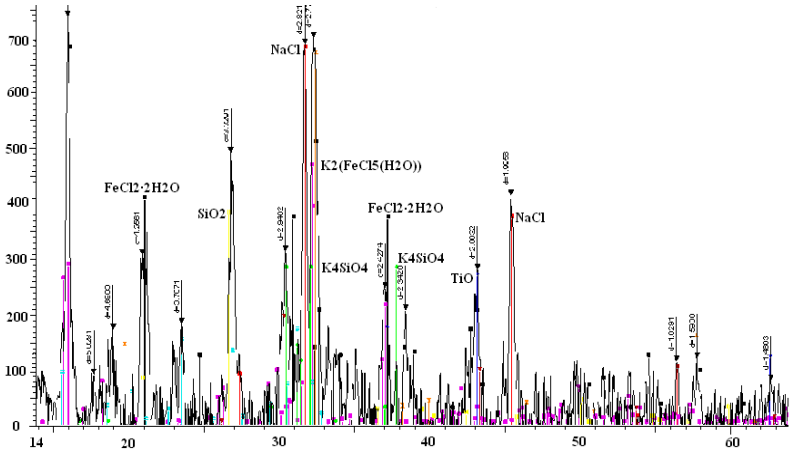

Рисунок 1 – Дифрактограмма пробы ОРТХ-1

По дифрактограмме пробы ОРТХ-1 можно сказать, что основными фазами являются рокахнит $FeCl_2 \cdot 2H_2O$ (39,7%) и галит NaCl (26,0%). Остальное составляют хлорид натрия и калия $K_{0,4}$ $Na_{0,6}$ Cl (9,1%), эритросидерит K_2 ($FeCl_5$ (H2O)) (4,2%), кварц SiO_2 (5,4%), оксид титана $TiO_{0,89}$ (3,8%), алюмосиликат натрия $Na_{1,84}Al_2$ $Si_{2,88}$ $O_{9,68}$ (4,8%), силикат калия K_4SiO_4 (2,4%), оксид калия, титана и алюминия $K_{0,8}$ (($Al_{0,8}$ $Ti_{0,2}$)O_2) (4,6%).

На рисунке 2 представлена дифрактограмма пробы ОРТХ-2.

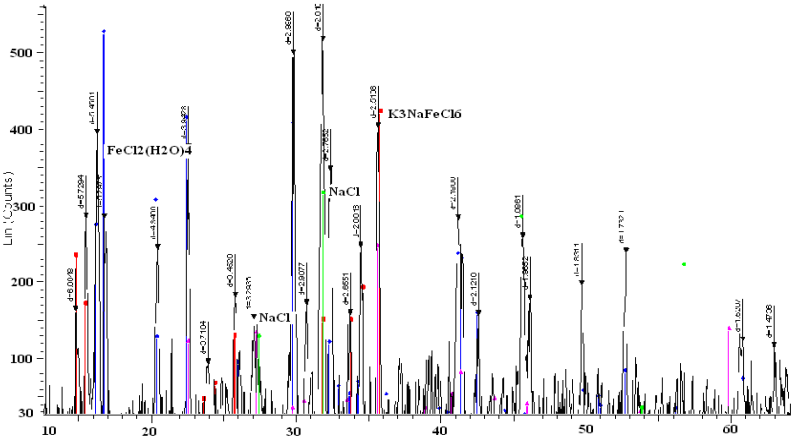

Рисунок 2 - Дифрактограмма пробы ОРТХ-2

По дифрактограмме пробы ОРТХ-2 можно определить, что основными фазами являются гидрат хлорида железа $FeCl_2$ (H_2 O)$_4$ (33%), галит NaCl (25,4%) и риннеит

K_3 $NaFeCl_6$ (34,1%), остальное гидроксохлорид железа и марганца$Fe_{0,836}$ $Mn_{7,164}$ O_{10} Cl_3 (7,6%).

Выщелачивание ОРТХ-1 растворами соляной кислоты 23, 55, 110 г/дм^3 концентрации показало, что с увеличением концентрации кислоты содержание примесей в растворе увеличивается, что отрицательно сказывается на дальнейшей очистке раствора. В таблице 2 показано, как соотношение Т:Ж и концентрация соляной кислоты влияют на содержание примесных компонентов в растворе.

Таблица 2 – Влияние концентрации соляной кислоты на извлечение примесей в растворе

Концентрация HCl, г/дм^3	23			55			110		
Т:Ж	1:3	1:5	1:10	1:3	1:5	1:10	1:3	1:5	1:10
Извлечение Fe в раствор,%	97,5	97,6	97,3	97,6	97,6	97,4	97,6	97,3	97,3
Извлечение Ti в раствор, %	4,3	3,6	4,5	3,3	3,3	4,3	3,4	3,0	1,9
Извлечение Si в раствор, %	0,7	0,8	1,2	0,6	0,9	1,7	0,5	1,2	2,0

В таблице 3 представлены результаты исследований выщелачивания ОРТХ-2 водой в зависимости от времени. Выщелачивание проводили при температуре 24^{0}С и соотношении Т:Ж=1:5.

Таблица 3 – Влияние времени выщелачивания ОРТХ на извлечение калия и магния в раствор

Время, мин	30	60	90
Извлечение К, %	95,1	96,5	97,1
Извлечение Mg, %	52,4	53,2	53,4

Из-за увеличения содержание примесных компонентов в растворе от времени выщелачивания и небольшого отличия извлечения в раствор калия и магния оптимальным временем выщелачивания ОРТХ было установлено 30 минут [8].

Был получен раствор с pH 1,78 при выщелачивании ОРТХ-2 водой при соотношении Т:Ж=1:10. Состав выщелаченного раствора, г/дм^3: 15,1 $FeCl_3$; 15,6 NaCl; 8,1 KCl; 1,5 $MgCl_2$. Стехиометрическое соотношение калиевых и магниевых солей в растворах или карналлитовый модуль раствора, необходимый для получения синтетического карналлита, должен быть равен $KCl/MgCl_2$=0,8-1,0. В полученном растворе карналлитовый модуль равнялся $KCl/MgCl_2$=5,4. Для того чтобы получить карналлит из раствора от выщелачивания ОРТХ, в нем необходимо увеличить содержание хлорида магния.

С этой целью шламы магниевого производства были выщелачены 34, 55 и 110 г/дм^3 растворами соляной кислоты при Т:Ж=1:6, время выщелачивания составляло 2 часа. Остальные параметры выщелачивания приведены в таблице 4. Все растворы от выщелачивания шламов магниевого производства дают значение pH 7-8, фильтрация шламов не всегда удовлетворительная. Вероятно, это связано с образованием мелкодисперсного $Mg(OH)_2$, который затрудняет фильтрацию. С повышением концентра -

ции соляной кислоты время фильтрации пульпы увеличивается, а в опыте со шламом ПНР при 5% концентрации соляной кислоты фильтрации не происходила.

Таблица 4 – Параметры выщелачивания шламов магниевого производства

Наименование продукта	Концентрация соляной кислоты, г/дм^3	Время фильтрации, сек	pH раствора	Масса кека, г	Выход кека, %
ШПНР	34	10 сек	7,22	24,18	48,4
ШПНР	55	не фильтровался	-	-	-
ШПНР	110	102 сек	7,32	3,26	6,52
ШМЭХС	34	70 сек	7,66	39,4	20,1
ШМЭХС	55	110 сек	7,79	24,8	49,6
ШМЭХС	110	210 сек	7,86	8,84	17,7
ШМЭКС	34	89 сек	8,72	12,7	25,6
ШМЭКС	55	96 сек	7,8	8,9	17,8
ШМЭКС	110	460 сек	-0,52	1,7	3,4

В таблице 5 приведен состав растворов от выщелачивания магниевых шламов. При рассмотрении поведения примесей в растворе при различных концентрациях соляной кислоты установлено, что хорошо переходят в раствор хлориды магния, калия и натрия. С увеличением концентрации кислоты увеличивается переход не только калия и магния в раствор, но и примесных компонентов, особенно железа и марганца.

Данные таблицы позволяют оценить карналлитовый модуль или стехиометрический коэффициент, с помощью которого можно определить пригодность раствора для синтеза карналлита.

Таблица 5 – Влияние концентрации кислоты на состав растворов от выщелачивания магниевых шламов

Наименование продукта	$\frac{KCl}{MgCl_2}$	Концентрация HCl, г/дм^3	Содержание, г/дм^3						
			Fe(II)	K	Mg	Na	Si	Al	Mn
Шлам ПНР	0,7	34	0,0001	22,97	15,3	12,6	0,098	0,003	0,56
Шлам ПНР	0,61	110	0,00028	22,97	18,33	11,9	0,098	0,003	3,05
ШМЭХС	0,48	34	0,00013	14,24	14,45	13,7	0,098	0,003	0,48
ШМЭХС	0,51	55	0,00016	17,2	16,41	13,7	0,12	0,003	0,57
ШМЭХС	0,54	110	0,00036	18,92	17,05	12,6	0,12	0,003	1,48
ШМЭКС	0,53	34	0,00032	18,98	17,44	12,6	0,098	0,003	0,42
ШМЭКС	0,56	55	0,0006	19,04	16,54	12,6	0,12	0,003	1,2
ШМЭКС	0,61	110	0,0014	18,98	15,15	13,7	0,12	0,005	1,6

Полученные растворы имели карналлитовый модуль меньше 0,7, что свиде -

тельствует об избытке хлорида магния. В таблице 6 показано извлечение основных составляющих хлоридных солей в раствор и кек.

Таблица 6- Влияние концентрации кислоты на извлечение калия, магния, натрия в раствор и кек

Наименование продукта	Концентрация HCl, г/дм^3	Извлечение в раствор, %			Извлечение в кек, %		
		K	Mg	Na	K	Mg	Na
ШПНР	34	99,94	36,4	90,2	0,06	63,6	9,8
ШПНР	110	99,4	50,9	99,7	0,6	49,1	0,3
ШМЭХС	34	74,8	40,0	74,6	25,2	60	25,4
ШМЭХС	55	90,3	45,4	89,1	9,7	54,6	10,9
ШМЭХС	110	99,29	47,2	99,72	0,71	52,8	0,28
ШМЭКС	34	99,65	54,9	99,0	0,35	45,1	1,0
ШМЭКС	55	99,72	52,1	99,31	0,28	47,9	0,69
ШМЭКС	110	99,68	47,7	99,8	0,32	52,3	0,20

Для поднятия pH раствора были проведены опыты совместного выщелачивания ОРТХ и шлама ПНР с разным процентным соотношением. Опыты проводили при соотношении Т:Ж=1:6, времени выщелачивания 2 часа, температуре 24^{0}С. Результаты опытов показаны в таблице 7.

Таблица 7 - Параметры совместного выщелачивания ОРТХ и шлама ПНР

Соотношение ОРТХ: ШПНР, %	Время фильтрации, мин	Объем раствора, дм^3	pH	Масса кека, г	Выход кека, %
50:50	60	0,420	8,02	31,32	62,6
70:30	5	0,410	6,2	23,11	46,22
80:20	9	0,440	3,96	16,59	33,2

В таблице 8 показан химический состав растворов от совместного выщелачивания ОРТХ и шлама ПНР при разных процентных соотношениях. По карналлитовому модулю установлено, что в растворах содержание хлорида калия находится в избытке.

Таблица 8 – Химический состав растворов от совместного выщелачивания ОРТХ и шлама ПНР

Соотношение ОРТХ: ШПНР, %	$\frac{KCl}{MgCl_2}$	Содержание, г/дм^3						
		Fe	K	Mg	Na	Si	Al	Mn
50:50	5,89	<0,001	10,4	0,86	7,0	0,14	0,003	0,012
70:30	3,76	<0,001	7,5	0,97	7,0	0,14	0,003	0,093
80:20	3,73	0,68	7,5	0,98	6,7	0,12	0,006	0,002

Хлорид магния при этом можно восполнять либо отходами, содержащими хлорид магния, либо добавлением растворов с избыточным содержанием этой соли.

В исследованиях по очистке раствора от примесей рассматривали зависимость степени очистки от крупности шлама (таблица 9). В раствор от выщелачивания ОРТХ при Т:Ж=1:6 добавляли по 50 г ШМЭКС различного класса крупности. Выщелачивание проводили в течение 40 минут, значение pH раствора варьировалось от 6,78 до 7,59, время фильтрации 5 минут. Лучшая очистка растворов от выщелачивания ОРТХ происходит при добавлении шлама электролизера крупностью -1+0,5 мм, раствор 2. Чем мельче фракция шлама электролизера, тем лучше идет осаждение примесных металлов.

Таблица 9 – Влияние крупности шлама на состав примесных компонентов в растворах от выщелачивания ОРТХ

Наименование продукта	Крупность шлама, мм	pH	Содержание, г/дм^3				
			Ti	Fe	Si	Mn	Al
Раствор 1	-0,5 (ШМЭКС)	6,94	0,0004	0,029	0,032	1,64	0,0018
Раствор 2	-1+0,5 (ШМЭКС)	7,59	0,0001	<0,001	0,028	0,59	0,0009
Раствор 3	-2+1 (ШМЭКС)	6,97	0,0003	0,001	0,028	0,75	0,001
Раствор 4	-3+2 (ШМЭКС)	6,78	0,0003	0,008	0,026	0,98	0,0012
Раствор 5	+3 (ШМЭКС)	6,98	0,0002	0,003	0,033	0,8	0,001
Раствор 6	-2+0,5 (ШПНР)	7,56	0,0001	<0,001	0,032	0,48	0,0007

Очистка раствора шламом ПНР крупностью -2+0,5 мм показала также удовлетворительный результат, раствор 6. Содержание MgO в кеках в интервале 22,3-28,4% говорит о неполном реагировании магния из магниевых шламов [9]. В связи с этим дальнейшие исследования по выщелачиванию магниевых шламов были направлены на уменьшение количества шлама и увеличение времени выщелачивания.

Для более избирательного осаждения примесей из раствора от выщелачивания ОРТХ в него добавляли металлическое железо с целью восстановления Fe^{3+} до Fe^{2+}. В раствор от выщелачивания ОРТХ добавляли 10 г ШПНР и выщелачивали в течение часа, pH раствора поднялось до 5,8. Затем в течение следующих двух часов при добавлении еще 20 г ШПНР pH поднялось до 8, и содержание MgO в осадке после фильтрации достигло 18%. В связи с этим было решено добавлять шлам постепенно по 2 г в течение каждого часа выщелачивания, в итоге прошло 14 часов и было добавлено 14 г шлама. По истечении этого времени pH увеличилось с 1,91 до 8,23. Спектральный анализ показал, что при pH 3,89 в осадок начинают выпадать ванадий, ниобий, хром, алюминий, а марганец начинает осаждаться при pH 4,41. Замечено, что при pH 2,7-4,5 скорость фильтрации замедляется. Раствор после выщелачивания ОРТХ водой при Т:Ж=1:10 и очистки шламом ПНР имел следующий состав, г/дм^3: 11,2 K; 10,2 Mg; 10,7 Na; 0,001 Ti; 0,001 Fe; 0,01 Al; 0,01 $MnCl_2$; 0,03 Si. В данном растворе карналлитовый модуль составляет $KCl/MgCl_2$=0,53, что показывает нехватку солей ка -

лия.

Выводы. Выщелачивание ОРТХ соляной кислотой показало, что с увеличением соотношения Т:Ж и концентрации соляной кислоты увеличивается извлечение в раствор железа и кремния.

При выщелачивании шламов магниевого производства растворами соляной кислоты с увеличением концентрации соляной кислоты увеличивается извлечение магния в раствор.

При совместном выщелачивании ОРТХ с ШПНР растворы получались более очищенными от примесных компонентов. Оптимальным процентным соотношением было определено ОРТХ:ШПНР=70:30.

Лучшая очистка растворов от выщелачивания ОРТХ происходит при добавлении ШМЭКС крупностью -1+0,5 мм и ШПНР крупностью-2+0,5 мм.

В качестве реагента для осаждения примесей из получаемых растворов можно использовать шламы магниевого производства, также являющиеся отходами, применение которых приводит к увеличению хлорида магния в полученных растворах.

ЛИТЕРАТУРА

1 Байбеков М.К., Попов В.Д., Чепрасов И.М.. Производство четыреххлористого титана. М.: Металлургия,. 1987. – С. 108-110.

2 Эйдензон М.Э., Федорова М.В., Холмогоров С.Н.. Усовершенствование схемы обезвреживания и комплексной переработки отходов титано-магниевого производства //Научно-технич. бюллетень Цветная металлургия - 1965. - № 15. – С.33-36.

3 А.с. 138058. СССР. Способ переработки твердых отходов титано-магниевого производства /Федорова М.В., Холмогоров С.Н., Эйдензон М.А.; опубл.01.09.61 Бюл. № 9.

4 А.с. 168886. СССР. Способ переработки отходов титано-магниевого производства /Эйдензон М.А., Холмогоров С.Н., Федорова М.В.; опубл.26.02.65. Бюл. № 5.

5 Кантемиров М.Д. Щелочной термогидролиз отработанных хлорплавов титановых хлораторов // Комплексное использование минеральных ресурсов Казахстана: Матер. науч.-практич. конф. КазНИИМС, Алма-ата, 1977. – С.43-44.

6 Кудрявский Ю.П. Утилизация железа, хрома и марганца при комплексной переработке отходов титанового производства //Цветные металлы - 1998. - № 4. - С.58-62.

7 Патент 2058404. РФ. Способ переработки отработанного расплава титановых хлораторов /Кудрявский Ю.П.; Фрейдлина Р.Г.; Фирстов Г.А.; Рзянкин С.А.; Бондарев Э.И.; Ушакова Н.Л. опубл. 04.20.96. г. Бюлл. № 4.

8 Ультаракова А.А., М.А. Найманбаев М.А., Уласюк С.М., Онаев М.И., Алжанбаева Н.Ш. Исследования физико-химических свойств и процесса выщелачивания хлоридных отходов титано-магниевого производства //Комплексное использование минерального сырья – 2012. - № 1. – С.89-97.

9 Ультаракова А.А., Найманбаев М.А., Онаев М.И., Алжанбаева Н.Ш., Егеубай А.А. Исследование по получению синтетического карналлита из отходов титано-магниевого производства // Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр: Матер. XI конф.ВКГТУ, Усть-Каменогорск, 18-21. 09. 2012.- С.161-163.

REFERENCES

1 Bajbekov M.K., Popov V.D., Cheprasov I.M.. *Proizvodstvo chetyrehhloristogo titana. M.:Metallurgiya*, **1987,** 108-110.

2 Ehjdenzon M.Je., Fedorova M.V., Kholmogorov S.N. *Nauchno-tehnich. bjulleten Tsvetnaya metallurgiya*, **1965,** *15*, 33-36.

3 A.C. 138058. USSR. Fedorova M.V., Kholmogorov S.N., Ehjdenzon M.A., **01.09.1961**, *Bul.9.*

4 A.C.. 168886. USSR. Ehjdenzon M.A., Holmogorov S.N., Fedorova M.V., **26.02.1965**., *Bul.5.*

5 Kantemirov M.D. *Mater. nauch.-praktich. konf. KazNIIMS, Alma-ata*, **1977,** 43-44.

6 Kudrjavskij Ju.P. *Tsvetnye metally*, **1998**, *4,* 58-62.

7 Patent 2058404. RU. Kudryavskij Ju.P.; Frejdlina R.G.; Firstov G.A.; Rzjankin S.A.; Bondarev Je.I.; Ushakova N.L. **20.04.1996**, *Bul. 4.*

8 Ul'tarakova A.A., M.A. Najmanbaev M.A., Ulasyuk S.M., Onaev M.I., Alzhanbaeva N.Sh. *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ja* , **2012,** *1,* 89-97.

9 Ul'tarakova A.A., Najmanbaev M.A., Onaev M.I., Alzhanbaeva N.Sh., Egeubaj A.A. Resursovosproizvodjashhie, maloothodnye i prirodoohrannye tehnologii osvoenija nedr: Mater. XI konf.VKGTU, Ust'-Kamenogorsk, 18-21.09**. 2012,** 161-163.

Түйіндеме

Титан хлораторының пайдаланған балқымаларын және магний өндірісінің шламдарын сумен және әлсіз тұз қышқылы ерітіндісімен ерітінділеу бойынша зерттеу жүргізілді. ТХПБ ерітінділеу кезінде концентрацияны жоғарлатқанда ерітіндідегі қоспалар үлесі жоғарылайды, бұл ерітіндіні тазартуға кері әсер етеді. ТХПБ сумен ерітінділеу үрдісі Қ:С=1:3÷10, ерітінділеу уақыты 30 мин, 24°С бөлме температурасында жүргізілді, калий, магний және натрий хлорлы тұздарының ерітіндіге барынша жоғары шығымы Қ:С=1:10 байқалынады. MgO –ны MgCl –ға өткізу үшін магний өндірісінің шламдары 3, 5 және 10% тұз қышқылерітіндісімен Қ:С=1:6 кезінде ерітінділенеді. Титан магний өндірісінің хлоридті қалдықтарын ерітінділеуден кейін алынған ерітінділерден қоспаларды тұндыру үшін реагенттер ретінде магний өндірісінің шламдары қолданылды. Ерітіндіні қоспалардан тазартуды зерттеу уақытында магний электролизерінің шламының ірілігіне тазарту дәрежесінің тәуелділігі қарастырылды. ТХПБ және магний өндірісінің шламын қосып ертітінділеу әртүрлі пайыздық қатынастарда жүргізілді. Қоспалардан тазартылған ерітіндіні алу үшін ең тиімді нұсқа болып ТХПБ:МӨШ=70:30 қатынасы, Қ:С=1:6, ерітінділеу уақыты 2 сағат белгіленді. Ерітіндіде $KCl/MgCl_2$ стехиометриялық қатынасы 3,76 құрады.

Түйінді сөздер: жасанда карналлит, қатты хлоридті қалдықтары, ерітінділеу, калий хлориді, магний хлориді, титан-магний өндірісі.

Summary

Results of studies on leaching of waste melt of titanium chlorinator (WMTC) by water shown that with increase of ratio S:L the filtration improves and extraction of potassium and magnesium salts into a solution increases. At WMTC leaching by solutions of a hydrochloric acid with increase of its concentration the content of impurities in the solution increases that negatively affects on further solution clearing. According to results of researches on leaching of slimes of magnesium production by solutions of hydrochloric acid with various concentration it has been shown, that with increasing hydrochloric acid concentration extraction of magnesium into a solution increases up to 54 %. Slimes of magnesium production were used as reagents to impurity precipitate from solutions after leaching of chloride wastes of titanium-magnesium production. The best purification of solutions

after WMTC leaching takes place at addition of carnallite scheme's magnesium electrolyzer slime (CSMES) with size 1+0,5 mm and continuous refinement furnace's slime (CRFS) with size 2+0,5 mm. The solutions were more purified from foreign components at joint leaching of WMTC with CRFS. An optimum percentage ratio was determined WMTC:CRFS = 70:30. Stoichiometric ratio $KCl/MgCl_2$ in the solution in this case was 3,76.

Key words: synthetic carnallite, solid chloride waste, leaching, potassium chloride, magnesium chloride, titanium and magnesium production.

Поступила 29. 03. 2013.

УДК 66. 27. 092 : 532. 7

Комплексное использование минерального сырья. № 2. 2013.

А.Т. ШОИНБАЕВ, Г.Ш. ЯР-МУХАМЕДОВА, К.К. КАСЫМЖАНОВ, Д.Р. БАБАЖАНОВ, Б.Н. БАРКЫТОВА*

АО «Центр наук о земле, металлургии и обогащения», г. Алматы
*gulmira-alma-ata@mail.ru

КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАЗЛОЖЕНИЯ ШЕЕЛИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ АВТОКЛАВНО-КАРБОНАТНЫМ СПОСОБОМ

В статье приведены результаты кинетических исследований разложения шеелитовых концентратов автоклавно-карбонатным способом. Исследования проводили в температурном интервале 368-523 К, перемешивание 100-400 об/мин. Для определения зависимости степени выщелачивания вольфрама из шеелита использовали растворы карбоната натрия, моль/дм^3: 0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,5. Установлено, что с ростом концентрации карбоната натрия степень выщелачивания возрастает и уже при концентрации 1,5 - 2,0 моль/дм^{3}достигается быстрое, в течение 45 - 60 минут (82,3-90,2%), и практически полное выщелачивание вольфрама (95,2-99,3 %) за 2 часа. Для взаимодействия WO_3 с раствором Na_2CO_3 отмечен кинетический режим. В этом случае практически отсутствует градиент концентрации карбоната натрия у поверхности оксида. Очевидно, усиление гидролиза связано с тем, что взаимодействию оксидов с реагентом-растворителем предшествует гидратация их поверхности. В сорбированных молекулах воды из-за их взаимодействия с поверхностью оксида происходит ослабление внутримолекулярных связей. Вследствие этого гидролиз поступающих к гидратированной поверхности оксидов ионов CO_3^{2-} протекает более полно.

Ключевые слова: шеелит, автоклавное разложение, вольфрам, концентрат, кинетика, карбонат натрия

Введение. Представитель аналитической фирмы Metal China на проходившем в Китае форуме по проблемам вольфрамовой, молибденовой и ванадиевой промышленности отметил, что ежегодное мировое потребление вольфрама возрастает в среднем на 10% [1]. Данные, полученные в результате исследования, проведенного компанией Vital Metals, говорят о том, что мировое производство должно увеличиться с текущих 81,2 тыс. т до 109,328 за три года [2]. Существующее в настоящее время производство ограничено и неспособно удовлетворить увеличивающийся спрос. В связи с этим разработка и исследование технологии получения вольфрама, учитывающей особенности конкретного месторождения, является актуальной проблемой.