СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Коровин С.С., Зимина Г.В., Резник А.М. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. Кн. 2: – М.: МИСИС, 1996. – 382 с.
- Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. Металлургия редких металлов. – М.: Металлургия, 1991. – 431 с.
- Карелин В.А., Карелин А.И. Фторидная технология переработки концентратов редких металлов. – Томск: Изд-во НТЛ, 2004. – 184 с.
- Синярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г., Моисеев Г.К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М.: Наука, 1986. 261 с.
- Щербаков В.И., Зуев В.А., Парфенов А.В. Кинетика и механизм фторирования соединений урана, плутония и нептуния фтором и галогенфторидами. М.: Энергоатомиздат, 1985. 127 с.
- Левеншпиль О. Инженерное оформление химических процессов. – М.: Химия, 1969. – 622 с.
- Копырин А.А., Карелин А.И., Карелин В.А. Технология переработки ядерного топлива и его радиохимическая переработка. – М.: Атомэнергоиздат, 2006. – 561 с.

УДК 546.824-31,661.878

ФТОРОАММОНИЙНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ДИОКСИДА ТИТАНА

А.Н. Дьяченко

Томский политехнический университет E-mail: diachenko@phtd.tpu.ru

Исследован новый метод получения диоксида титана из ильменита. Сущность метода заключается в разложении ильменита с помощью фторида аммония с последующим сублимационным отделением тетрафторида титана и его гидролизом до гидроксида и диоксида титана. Предложена аппаратурная схема технологического участка.

Важнейший продукт титановой промышленности — диоксид титана, на который перерабатывается большая часть титанового сырья. Главный потребитель диоксида титана — лакокрасочная промышленность. К пигментному TiO₂ предъявляются высокие требования по дисперсности и содержанию примесей железа, хрома меди, марганца, которые уже при содержании 0,01 % сообщают белому диоксиду титана различную окраску.

В настоящее время в промышленности применяется сернокислотный метод разложения ильменита [1]. Метод сложен, требует многих операций; главные из них: вскрытие концентрата, очистка сульфатных растворов, гидролиз растворов, прокаливание гидроксида до диоксида. В результате получается диоксид титана, требующий дальнейшей очистки от примесей.

В качестве альтернативной технологии переработки ильменита рассмотрен фтороаммонийный способ получения диоксида титана. Известно, что ильменит реагирует с фторидами аммония с образованием нестехиометрических соединений фторотитаната и фтороферрата аммония [2].

Фтороаммонийный метод позволяет в одну стадию выделить из ильменита тетрафторид титана и перевести его в форму диоксида титана. Метод сочетает в себе операции по разложению ильменита с одновременной очисткой от примесей хрома и тория. Метод не требует использования агрессивных реагентов и не приводит к образованию жидких или каких-либо других отходов. Предлагаемый способ позволяет получать как рутильную, так и анатазную форму диоксида титана. Экспериментальная часть работы проводилась на ильменитовом концентрате Туганского горно-обогатительного комбината «Ильменит» [3]. Представленная проба ильменитового концентрата, кроме большого количества лейкоксена, содержала примеси хрома – до 1,5 % и фосфатов – до 0,1 %. Наличие этих примесей характерно для большинства ильменитовых концентратов и значительно затрудняет использование диоксида титана, полученного по классической технологии, в качестве пигмента. Одним из преимуществ предлагаемой технологии является независимость состава конечного титанового продукта от качества исходного ильменита.

Сущность предлагаемого метода заключается в разложении ильменита на дифторид железа и тетрафторид титана в расплаве фторида аммония.

Расплав фторида аммония является одним из лучших фторирующих агентов, при этом температура расплава всего 140 °C. В тоже время твёрдый фторид аммония при 20 °C является достаточно инертным кристаллическим порошком и, в отличие от фтора и фтороводорода, не представляет существенной экологической опасности. Важным, с точки зрения экономики процесса, является возможность полной регенерации фторида аммония и возврата его в цикл, что практически исключает затраты на этот реагент [4]. В настоящее время опубликованы работы по изучению процесса разложения фторидом аммония цирконовых [5, 6] и кварц-топазовых руд [7].

Технологически задача решается тем, что смешивают ильменит и фторид аммония в стехиометрической пропорции 1:1 и смесь нагревают до 300 °C. Механизм реакции взаимодействия ильменита с фторидом аммония можно рассматривать, как многоступенчатый. На первой стадии образуется тетрафторид титана и дифторид железа. Реакция происходит при недостатке кислорода и температурах ниже 140...240 °С. При этом шихта, состоящая из чёрного ильменита, превращается в светло-серый расплав, твердеющий при охлаждении. При нагревании полученной массы на воздухе из неё возгоняется тетрафторид титана, а дифторид железа под действием кислорода воздуха и паров воды окисляется до оксида железа (III) [8]. Вместе с оксидом железа от титана отделяются примеси хрома, тория и всех других нелетучих фторидов.

Ниже приведены основные реакции, которые возможны в системе FeTiO₃ – NH₄F в присутствии кислорода воздуха и паров воды. Реакции приведены по стадиям и в суммарном виде:

$$FeTiO_3 + 6NH_4F = TiF_4 + FeF_2 + 6NH_3 + 3H_2O \qquad (1)$$

$$FeF_2 + 0,25O_2 + H_2O = 0,5Fe_2O_3 + 2HF$$
 (2)

$$2HF+2NH_3=2NH_4F \tag{3}$$

 $FeTiO_3 + 4NH_4F + 0,25O_2 = TiF_4 + 0,5Fe_2O_3 + 4NH_3 + 2H_2O$ (4)

Возможна регенерация фторида аммония и получение гидроксида и диоксида титана.

 $TiF_4 + 4NH_4OH = Ti(OH)_4 + 4NH_4F$ (5)

Тетрафторид титана обрабатывают аммиачной водой, в результате в осадок выпадает гидроксид титана, а в растворе остаётся фторид аммония, который после упаривания можно направить на разложение новой порции ильменита.

При обезвоживании гидроксида титана при температуре до 350 °С получается диоксид титана в кристаллической модификации анатаза. При прокаливании такого диоксида титана выше 800 °С получается рутильная кристаллическая форма диоксида титана. Размер частиц полученного диоксида титана зависит от режимов осаждения на стадии получения гидроксида из тетрафторида.

Степень чистоты полученного диоксида титана можно регулировать скоростью сублимации и количеством актов сублимации-десублимации. При однократной сублимации-десублимации получали диоксид титана с чистотой 99,9 %, основная примесь которого — оксид кремния оставалась в продукте, который не влияет на окраску диоксида титана.

Технологическая схема получения диоксида титана приведена на рис. 1 и включает операции разложения ильменита, гидролиза тетрафторида титана до гидроксида, фильтрацию гидроксида и прокаливание его до диоксида титана.

Проведён термодинамический расчёт реакции (1—4), значений тепловых эффектов и энергий Гиббса для различных температур, таблица. Расчёт проводили с помощью метода высокотемпературных составляющих энтальпии и энтропии [9, 10].

В промышленном масштабе реакции удобнее всего проводить при 300 °С, поскольку эта темпера-

тура близка к температуре сублимации тетрафторида титана (280 °C) и будет стабильно поддерживаться в реагирующей смеси до завершения процесса сублимации тетрафторида титана.

Таблица. Результаты термодинамических расчётов равновесия реакции (1-4):

T, °C	25	100	300	500	700
FeTiO ₃ +6NH ₄ F=TiF ₄ +FeF ₂ +6NH ₃ +3H ₂ O					
ΔH , кДж/моль	655,5	651,1	688,1	721,3	773,3
∆ <i>G</i> , кДж/моль∙К	237,7	61,5	-200,5	-517,9	-796,7
FeF ₂ +0,25O ₂ +H ₂ O=0,5Fe ₂ O ₃ +2HF					
ΔH , кДж/моль	-7,3	-6,8	-5,5	-4,0	-1,25
ΔG , кДж/моль·К	-25,3	-33,0	-45,7	-60,0	-73,0
$2HF+2NH_3=2NH_4F$					
ΔH , кДж/моль	-290	-289	-303	-318	-331,8
ΔG , кДж/моль·К	-126,2	-420,3	68,0	199,1	316,0
FeTiO ₃ +4NH ₄ F+0,25O ₂ =TiF ₄ +0,5Fe ₂ O ₃ +4NH ₃ +2H ₂ O					
ΔH , кДж/моль	357,4	355,0	378,8	402,3	-439,2
<i>ΔG</i> , кДж/моль∙К	95,4	-15,7	-180,1	-382,5	-563,0



Рис. 1. Технологическая схема разложения ильменита и получения диоксида титана

Термодинамические расчёты указывают на то, что при такой температуре все реакции идут в прямом направлении. С ростом температуры значения энергии Гиббса уменьшается, что благоприятно влияет на сдвиг равновесия реакции в сторону образования продуктов. Повышение температуры выше 300 °С нежелательно вследствие возникновения возможности преждевременного разложения фторида аммония.

На основании расчёта энтальпии процесса разложение ильменита до тетрафторида титана и оксида железа (III) можно рассчитать тепловую нагрузку на печь спекания ильменита и фторида аммония.



Рис. 2. Схема материальных потоков разложения ильменита

Теплота реакции при 300 °С составила 378,8 кДж на моль ильменита. При годовой производительности 1000 т/г (115 кг/ч) по исходному ильмениту энергопотребление на химическую реакцию составит около 75 кВтч.

Был произведён расчёт материального баланса и определены расходные коэффициенты для всех химических соединений, участвующих в реакциях. Материальные потоки приведены на рис. 2. На схеме под формулами химических соединений приведены расходные коэффициенты на 100 кг исходного ильменита. Схема наглядно показывает замкнутость материальных потоков. Единственный расходуемым реагентом является кислород воздуха. На 100 кг ильменита по стехиометрии необходимо 5,26 кг кислорода – в пересчёте на воздух это составит около 37 м³ воздуха.

Замкнутость схемы и возможность практического возврата всех реагентов в систему позволяет организовать высокотехнологичный участок с высокими экономическими показателями, рис. 3.

Приведённая аппаратурная схема процесса разложения ильменита и получения диоксида титана и



Рис. 3. Аппаратурная схема участка разложения ильменита и получения диоксида титана: 1) печь разложения ильменита, 2) аппарат регенерации фторида аммония, 3) фильтр для разделения раствора фторида аммония и твёрдого гидроксида титана, 4) печь прокаливания гидроксида титана до диоксида титана, 5) выпариватель-кристаллизатор фторида аммония

оксида железа (III), отличается простотой реализации. Все аппараты схемы стандартные и выпускаются отечественными производителями химической аппаратуры [11], что позволяет в короткие сроки и с высоким экономическим эффектом внедрить предложенную технологию в промышленность.

Выводы

- Предложена технологическая реализация способа получения диоксида титана, основанного на взаимодействии ильменита с фторидом аммония с последующей отгонкой тетрафторида титана и его гидролизом.
- Изучена термодинамика процесса, позволившая предложить многоступенчатый механизм взаимодействия ильменита и фторида аммония через стадию образования дифторида железа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Химия и технология редких и рассеянных элементов / Под ред. К.А. Большакова. – М.: Высшая школа, 1976. – 360 с.
- Лапташ Н.М., Масленникова И.Г., Куриленко Л.Н., Мищенко Н.М. Фторирование ильменита гидродифторидом аммония // Журнал неорганической химии. – 2001. – Т. 46. – С. 33–39.
- 3. www.ilmenit.ru
- Раков Э.Г. Химия и технология неорганических фторидов. М.: Изд-во МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1990. – 162 с.
- Гузеев В.В., Дьяченко А.Н. Фтороаммонийный способ разложения циркона // Известия Томского политехнического университета. – 2002. – Т. 305. – № 1. – С. 185–190.

На основании термодинамических расчётов определено, что при производительности процесса по исходному ильмениту 115 кг/ч энергопотребление на реакцию разложения составит около 75 кВтч.

- Рассчитан материальный баланс процесса. Единственным расходуемым реагентом при реализации фтороаммонийной технологии является кислород воздуха. При разложении 100 кг ильменита образуется 52,63 кг оксида титана, 52,63 кг оксида железа (III) и расходуется 5,26 кг кислорода, что эквивалентно 37 м³ атмосферного воздуха.
- Предложена аппаратурная схема участка разложения ильменита и получения диоксида титана с использованием только стандартных химических машин и аппаратов.
- Пат. 2211804 РФ. МПК⁷ С01G 25/00. Способ разложения циркона фторидом аммония / В.В. Гузеев, А.Н. Дьяченко. Заявлено 01.04.2002; Публ. 09.10.2003, Бюл. № 34.
- Буйновский А.С., Дьяченко А.Н. Исследование процесса фтороаммонийной переработки топазового концентрата // Известия вузов. Физика. – 2004. – Т. 47. – № 12. – С. 76–80.
- Рысс И.Г. Химия фтора и его неорганических соединений. М.: Госхимиздат, 1956. – 625 с.
- Киреев В.А. Методы практических расчётов в термодинамике химических реакций. – М.: Химия, 1970. – 520 с.
- Основные свойства неорганических фторидов. Справочник / Под ред. Н.П. Галкина. – М.: Атомиздат, 1976. – 380 с.
- Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. – М.: Госхимиздат, 1960. – 830 с.

УДК 544.032

РЕЛАКСАЦИЯ ТОКА В НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ ОКСИДА ВОЛЬФРАМА (VI)

С.В. Бин, Н.В. Борисова, Э.П. Суровой, И.В. Титов

ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет» E-mail: epsur@kemsu.ru

В диапазоне внешних напряжений ± 10 В независимо от толщины пленок WO₃ (20...100 нм), времени выдержки образцов в атмосферных условиях (2...180 ч), материала подложки (фторопласт 4, стекло ГОСТ 9284 – 59) на кинетических кривых тока релаксации систем Cu – WO₃ – Cu проявляются три участка: резкое возрастание тока (начальный максимум), участок уменьшения тока и стационарный участок, а также отсутствует запасание энергии в системах Cu – WO₃ – Cu. Обнаружено аномальное увеличение стационарного тока при толщине пленок WO₃ \approx 35 нм. Установлено влияние материала подложки (стекло, фторопласт 4) на кинетические закономерности тока релаксации в системах Cu – WO₃ – Cu. В результате постпроцессов релаксация систем Cu – WO₃ – Cu на стеклянных носителях завершается через ~48 ч, а на фторопластовых – через ~180 ч.

Получение перспективных материалов, создание на их основе многослойных гетерогенных систем, выяснение корреляции между составом, структурой и свойствами соединений в зависимости от условий их приготовления, изучение физико-химических свойств, а также природы и закономерностей процессов, протекающих под действием различных энергетических факторов, представляют значительный интерес как для физики и химии твердого состояния и общей теории гетерогенного катализа, так и в связи с необходимостью разработки реальных систем с управляемым уровнем чувствительности к различным внешним воздействиям. Среди разнообразных неорганических матери-