

На правах рукописи



Андреев Артём Андреевич

**РАЗРАБОТКА ФТОРИДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ
ПОЛУЧЕНИЯ ПИГМЕНТНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА
ИЗ ИЛЬМЕНИТА**

Специальность 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и
радиоактивных элементов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск - 2008

Работа выполнена в ГОУ ВПО «Томский политехнический университет», на кафедре Химическая технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Научный руководитель:

к.т.н., доцент Дьяченко Александр Николаевич,
ГОУ ВПО «Томский политехнический университет».

Официальные оппоненты:

д.т.н., профессор Сваровский Александр Яковлевич;

д.т.н., профессор Островский Юрий Владимирович

Ведущая организация –

ФГОУ ВПО «Северская государственная технологическая академия».

Защита состоится «__» _____ 2008 г. в __ часов на заседании
ДС 212.025.03 в Томском политехническом университете по адресу:
634050 г.Томск, пр.Ленина, 30, корп. 10, ауд. 332.
Т (83822) 419140
Ф (83822) 418901

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке
Томского политехнического университета по адресу: 634034 г.Томск,
ул.Белинского, 55.

Автореферат разослан «15» января 2008 г.

Учёный секретарь
ДС 212.025.03



д.х.н., доцент Жерин И.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Работа посвящена разработке технологии получения диоксида титана из ильменита и включает этапы от разложения ильменитового концентрата до получения пигментного диоксида титана и оксида железа. Работа выполнена в рамках госбюджетного заказа, хоздоговорных работ и соответствует приоритетному направлению науки и техники Российской Федерации – рациональное природопользование.

Актуальность темы

Диоксид титана входит в число важнейших неорганических соединений, уникальные свойства которого определяют научно-технический прогресс во многих секторах экономики. В производстве пигментного диоксида титана используется около 90 % ежегодно добываемых титановых минералов. По разведанным запасам титана страны СНГ занимают первое место в мире, большая часть (60 %) сосредоточена в России.

Известно, что во второй половине XX века производство титана и титановых продуктов, включая пигментный диоксид титана, было организовано комплексным методом на основе сотрудничества компаний, расположенных в Украине, России и Казахстане. После распада СССР титановая отрасль оказалась разделена на три независимые части, расположенные в разных странах. Добыча, обогащение титановых руд и производство пигментного диоксида титана оказались вне территории России.

Необходимость создания в России собственной достаточно мощной рудно-сырьевой базы нашла отражение в Федеральных целевых программах «Титан России» и «РУДА», утвержденных Правительством РФ 1996 и 1997 гг. В соответствии с этими программами в период до 2002 г. предусматривалось ввести в строй горно-обогатительные предприятия общей мощностью 200 тыс. тонн ильменитового концентрата в год на базе запасов Туганского (100 тыс. тонн в год), Тарского (65 тыс. тонн в год) и Тулунского (35 тыс. тонн в год) месторождений. Выполнение целевых программ представляется невыполнимо без современной технологии переработки титанового сырья, поэтому до сих пор месторождения не освоены промышленностью в полной мере.

Существующие технологии вскрытия титанового сырья (серноокислотный и хлорный методы) были внедрены в середине двадцатого столетия. Данные способы являются энергоёмкими, многостадийными и не соответствуют современным требованиям экологии. По серноокислотной технологии при производстве 1 тонны диоксида титана образуется 10 тонн гидролизной серной кислоты и 60 тонн загрязненных сточных вод. По хлорной технологии необходимо использовать только рутил (природный или синтетический), запасы которого в России исчерпаны, также данный метод использует энергоёмкие процессы при подготовке исходного сырья и переработке до диоксида титана.

Фактически классические технологии устарели, очевидна необходимость разработки новых методов вскрытия титановых руд. Развитие фторидных способов переработки титановых руд, получение пигментного диоксида титана – актуальная и перспективная задача. Приоритетным направлением считается безводная, безотходная и экономичная технология переработки ильменита с помощью фторидов аммония. Фторид аммония – один из наиболее сильных фторирующих агентов, его физико-химические свойства позволяют организовать замкнутый цикл производства.

В настоящее время уровень потребления диоксида титана в России соответствует 0,4 кг на душу населения, в индустриально развитых странах этот показатель составляет 4 кг, что для России соответствует годовой потребности в количестве 600 000 тонн. Ежегодно закупки зарубежного диоксида титана в России производятся в объёме 65 000 тонн на сумму 2,5 миллиарда рублей.

Целью работы является разработка фторидной технологии получения пигментного диоксида титана из ильменита с возвратом в процесс всех вспомогательных реагентов.

Для достижения поставленной цели потребовалось решение **следующих задач:**

- определение физико-химических закономерностей фтороаммонийной переработки ильменитового концентрата до диоксида титана;
- определение основных параметров вскрытия ильменита фторидом аммония с последующей сублимацией тетрафторида титана;

- определение оптимальных технологических режимов ведения комплексной переработки ильменитового концентрата до пигментного диоксида титана и оксида железа;
- разработка аппаратурно-технологической схемы с регенерацией вспомогательных реагентов.

Положения, выносимые на защиту:

- физико-химические закономерности переработки ильменитового концентрата фторидом аммония;
- результаты термодинамических, дифференциально-термических анализов и кинетических исследований процесса переработки ильменита фторидом аммония;
- результаты исследований процесса получения пигментного диоксида титана из раствора десублимата после переработки ильменита фторидом аммония; результаты рентгенофазовых и микроскопических анализов;
- аппаратурно-технологическая схема фтороаммонийной переработки ильменита;
- оптимальные технологические режимы получения пигментного диоксида титана и оксида железа из ильменита.

Научная новизна:

- впервые исследован процесс получения пигментного диоксида титана со структурой рутила и анатаза из раствора гексафторотитаната аммония;
- исследована кинетика пирогидролиза пентафтороферрата аммония $((\text{NH}_4)_3\text{FeF}_5)$ железа до оксида железа (III);
- определены оптимальные технологические режимы фтороаммонийной переработки ильменита до пигментного диоксида титана (со структурой рутила и анатаза) и оксида железа (III);
- предложена технологическая схема комплексной переработки ильменитового концентрата до диоксида титана и оксида железа.

Практическая ценность:

- фторидом аммония переработаны опытные партии ильменитового концентрата Туганского месторождения Томской области;
- по разработанной методике получены экспериментальные образцы пигментного диоксида титана, проведены рентгенофлуоресцентные, рентгенофазовые, дифференциально-термические анализы и электронная микроскопия; образцы отвечают основным требованиям предъявляемым потребителями данной продукции;

– полученные результаты исследований могут служить основой для выдачи задания на проектирование производства пигментного диоксида титана по новой, малоотходной, экологически безопасной и экономически выгодной технологии.

Апробации работы

Основные положения диссертационной работы докладывались на следующих международных конференциях:

- VIII международная научная конференция. «Полярное сияние - 2005». – С.-Петербург, 2005 г.;
- III международная научно-практическая конференция «Физико-технические проблемы атомной энергии и промышленности». – Томск. 2005 г.;
- II международный сибирский семинар «Современные неорганические фториды» (INTERSIBFLUORINE – 2006). – Томск. 2006 г.;
- IV международная научная конференция «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий». – Томск. 2006 г.;
- XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – Москва 2007 г.

По материалам диссертации опубликовано 24 работ, в том числе 4 статей в реферируемых журналах, 3 докладов, 13 тезисов докладов. Подано 4 заявки на патент.

Структура и объём диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы и приложений. Работа изложена на 140 страницах и включает 31 рисунок, 23 таблицы, списка литературы из 232 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе приведен обзор литературных источников. Представлен аналитический обзор рынка пигментного диоксида титана, мировое производство, рудные запасы и минералы титана. Рассмотрены существующие способы получения пигментного диоксида титана. Показана необходимость разработки новых методов вскрытия и переработки титановых руд. Обобщен опыт вскрытия титаносодержащего сырья с помощью разных фторирующих агентов. Приведены основные свойства оксидов, фторидов титана, фтороаммонийных комплексов

титана, образующихся при переработке титансодержащего сырья фторидами аммония. Обобщены сведения о свойствах, структуре и поверхности гидратированного и пигментного диоксида титана.

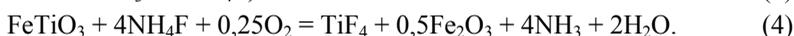
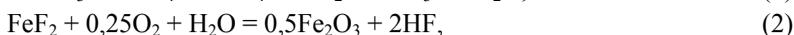
Во второй главе исследованы физико-химические закономерности фтороаммонийной переработки ильменита.

В исследованиях использовали ильменитовый концентрат Туганского месторождения Томской области. Минералогический и вещественный составы определены ОАО «Западносибирским испытательным центром» по заказу ЗАО «ГОК» Ильменит».

Таблица 1. Состав ильменитового концентрата Туганского месторождения

| Вещество | TiO ₂ | FeO | ZrO ₂ | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ | K ₂ O | P ₂ O ₅ | Na ₂ O | Cr ₂ O ₃ | MnO |
|---------------|------------------|------|------------------|------------------|--------------------------------|------|------|-----------------|------------------|-------------------------------|-------------------|--------------------------------|-----|
| Содержание, % | 63 | 25,1 | 1,04 | 4 | 0,36 | 0,66 | 0,58 | 0,1 | 0,05 | 0,1 | 0,11 | 1,5 | 1,4 |

Ниже приведены основные реакции в системе FeTiO₃-NH₄F в присутствии кислорода и паров воды. Реакции приведены по стадиям и в суммарном виде:



Расчет термодинамических параметров реакций проводили с помощью метода Тёмкина-Шварцмана.

Таблица 2. Результаты термодинамических расчетов реакций 1-4

| | | | | | | | |
|---|-------------------------|-------|-------|--------|--------|--------|---------|
| 1 | T, K | 298 | 400 | 600 | 800 | 1000 | 1200 |
| | ΔH^0 (кДж/моль) | 655,5 | 651,1 | 688,1 | 721,3 | 773,3 | 830,8 |
| | ΔG^0 (кДж/моль) | 238,6 | -63,1 | -200,5 | -517,9 | -796,7 | -1097,6 |
| | $\ln Kp$ | -96 | 19 | 41 | 78 | 96 | 110 |
| 2 | T, K | 298 | 400 | 600 | 800 | 1000 | 1200 |
| | ΔH^0 (кДж/моль) | -7,3 | -6,8 | -5,5 | -4,0 | -1,42 | -11,0 |
| | ΔG^0 (кДж/моль) | -25,9 | -33,0 | -45,7 | -60,1 | -70,9 | -94,4 |
| | $\ln Kp$ | 10 | 9 | 9 | 9 | 8,5 | 9,5 |
| 3 | T, K | 298 | 400 | 600 | 800 | 1000 | 1200 |
| | ΔH^0 (кДж/моль) | -290 | -289 | -303 | -318 | -331,8 | -344,3 |
| | ΔG^0 (кДж/моль) | -115 | -438 | 68 | 199 | 316 | 450,1 |
| | $\ln Kp$ | 46 | 132 | -14 | -30 | -38 | -45 |
| 4 | T, K | 298 | 400 | 600 | 800 | 1000 | 1200 |
| | ΔH^0 (кДж/моль) | 357,4 | 355,0 | 378,8 | 402,3 | 439,2 | 475,5 |
| | ΔG^0 (кДж/моль) | 95,4 | -15,7 | -180,1 | -379,7 | -554,8 | -748,5 |
| | $\ln Kp$ | -39 | 4,7 | 36 | 46 | 67 | 75 |

Термодинамические расчёт проводили с помощью метода высокотемпературных составляющих энтальпии и энтропии. Расчёты указывают на то, что разложение ильменита фторидом аммония

начинается при пониженных температурах, выше 370 К равновесие сдвинуто в сторону образования TiF_4 и Fe_2O_3 .

Все примеси, входящие в состав ильменитового концентрата Туганского месторождения Томской области взаимодействуют с фторидом аммония при 500 °С с образованием фторидов. Полученные фториды, как и исходные оксиды примесей ильменитового концентрата, находятся в конденсированном состоянии в температурном интервале до 1000 °С. Исключение составляют примеси S, P и Si. Диоксид кремния в результате взаимодействия с NH_4F образует $(NH_4)_2SiF_6$, температура сублимации которого 320 °С. Таким образом, в газовую фазу в результате фтороаммонийной переработки ильменитового концентрата переходят NH_3 , H_2O , HF , $(NH_4)_2SiF_6$ и TiF_4 .

Для выяснения механизма взаимодействия ильменита с фторидом аммония в научно-аналитическом центре ТПУ проведены термические анализы систем: 1) TiO_2-NH_4F , 2) $FeTiO_3-NH_4F$. Исследования проводили в атмосфере воздуха, скорость нагрева 5 град/мин.

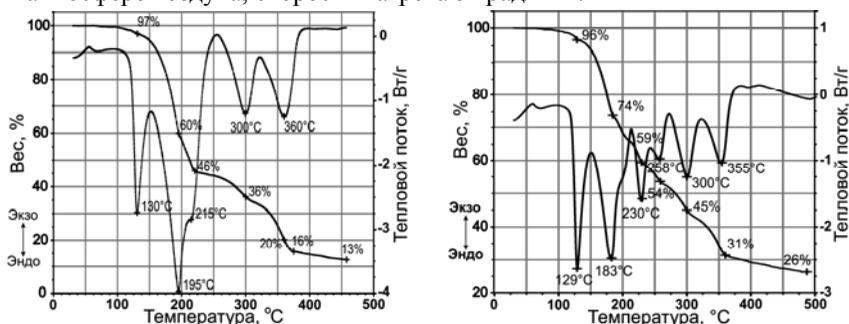
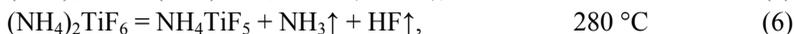


Рис. 1. Термогравиметрический и дифференциально-термический анализы систем $NH_4F - TiO_2$ (слева) и $NH_4F - FeTiO_3$ (справа)

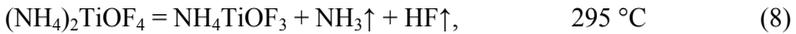
Механизм взаимодействия титановой составляющей минералов (оксидной формы) с фторидами аммония протекает ступенчато; конечной стадией является возгонка TiF_4 .

При взаимодействии TiO_2 с избытком NH_4F образуется $(NH_4)_3TiF_7$, который разлагается до TiF_4 ступенчато:



При недостатке NH_4F часть TiO_2 фторируется не полностью до образования оксифторотитанатов аммония ($(NH_4)_2TiOF_4$, NH_4TiOF_3),

которые при термическом разложении образуют оксидфторид титана (TiOF_2). Данный механизм описывается реакциями:



При разложения титановой составляющей ильменита (TiO_2) фторидами аммония в атмосфере кислорода конечным продуктом является TiOF_2 . Для разложения TiOF_2 на TiF_4 и TiO_2 необходимо более высокие температуры ($550\text{--}850\text{ }^\circ\text{C}$):



При взаимодействии FeO с расплавом NH_4F образуются фтороферраты аммония. При увеличении температуры выше $350\text{ }^\circ\text{C}$ происходит разложение до FeF_2 :



Для сублимационного отделения TiF_4 , переработку FeTiO_3 фторидом аммония необходимо проводить в токе инертного газа.

В результате проведения термодинамических и термических анализов была составлена схема материальных потоков фтороммонийной переработки ильменита с возвратом всех реагентов (рис. 2). Из 100 кг FeTiO_3 получается по $52,63\text{ кг}$ TiO_2 и Fe_2O_3 . Единственный расходуемый реагент – кислород воздуха, необходимый для окисления железа на стадии пирогидролита.

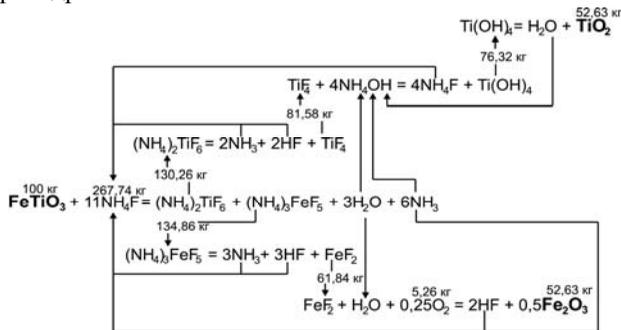
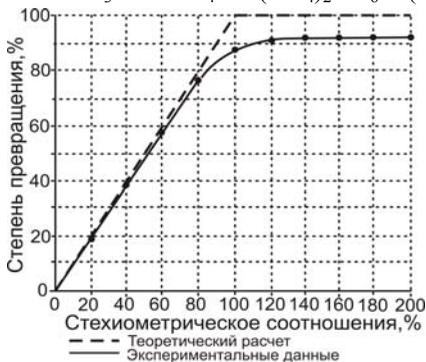


Рис. 2. Схема материальных потоков фтороаммонийной переработки ильменита до диоксида титана и оксида железа (III) с возвратом всех вспомогательных реагентов

Представленная схема является идеализированной, составлена для протекания всех процессов на 100% , количество реагентов рассчитано для ильменита без примесей.

В третьей главе приведены результаты исследований фтороаммонийного разложения ильменита.

Проведены экспериментальные исследования зависимости влияния избытка и недостатка фторида аммония на степень вскрытия ильменитового концентрата. Исследования проводились из расчета протекания процесса по реакции:



Основной вывод исследований: $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ является промежуточным и неизбежным соединением при взаимодействии FeTiO_3 с NH_4F ; для наиболее полного разложения ильменита необходим избыток NH_4F 20 % (количество избытка справедливо для осуществления процесса без перемешивания и в атмосфере продуктов реакций).

Рис. 3. График зависимости степени разложения ильменита от количества фторида аммония

Проведены кинетические исследования гидрофторирования ильменита. Масса навесок FeTiO 5 г. Избыток NH_4F 20 %. Степень разложения ильменита определена по массе остатка.

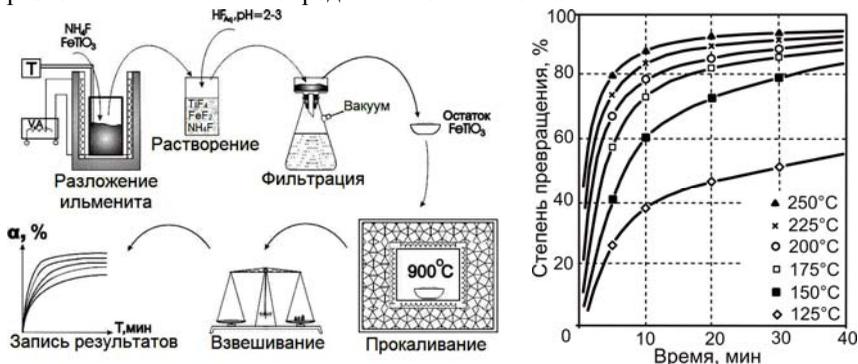


Рис. 4. Схема проведения эксперимента; график зависимости степени превращения от времени при разных температурах

В температурном интервале 125–150 °С энергия активации процесса составляет величину $69 \pm 0,5$ кДж/моль. Процесс протекает в кинетической области реагирования. Лимитирующей стадией процесса

является взаимодействие реагентов. Измельчение частиц исходного ильменитового концентрата нецелесообразно. Способ ускорения процесса – повышение температуры. Зависимость степени реагирования от температуры и времени записывается уравнением:

$$\alpha = 1 - [1 - (3,18 \cdot 10^4 \cdot \exp(-68988 / RT) \cdot t)^{1/2}]^3$$

В интервале 175–250 °С энергия активации процесса равна $11 \pm 0,5$ кДж/моль. Процесс протекает в диффузионной области реагирования и лимитируется диффузией продуктов реакции. Способ интенсификации процесса – перемешивание смеси. В данном интервале степень реагирования можно определить по формуле:

$$\alpha = 1 - [1 - (0,003 \cdot \exp(-11078 / RT) \cdot t)^{1/2}]^3$$

Проведены кинетические исследования процесса окислительного пирогидролита $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_5$. Данный комплекс является продуктом фтороаммонийной переработки соединений двухвалентного железа. В исследованиях $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_5$ получали сплавлением FeO с NH_4F без доступа воздуха. Процесс пирогидролита (реакция 15) происходит совместно с разложением комплексного фторида на FeF_2 по реакциям 11–13.

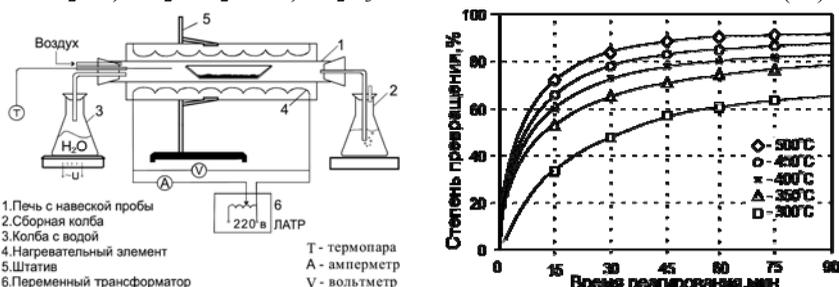


Рис. 5. Схема проведения эксперимента; зависимость степени превращения от времени

Зависимость степени превращения $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_5$ в Fe_2O_3 от времени для данного процесса выглядит следующим образом:

$$\alpha = 1 - [1 - 3,9 \cdot 10^{-3} \cdot \exp(-14487 / RT) \cdot t]^3$$

Энергия активации процесса пирогидролита составила величину $14,5 \pm 0,5$ кДж/моль. Процесс протекает в диффузионной области реагирования. Способ интенсификации процесса – перемешивание смеси.

Под действием перегретого водяного пара, при температуре 500 °С, за 2 часа выход оксида железа (III) составляет 95 %.

Обработка режимов вскрытия ильменитового концентрата с последующим сублимационным отделением TiF_4 и его улавливанием проводилась на лабораторной установке (рис. 6).

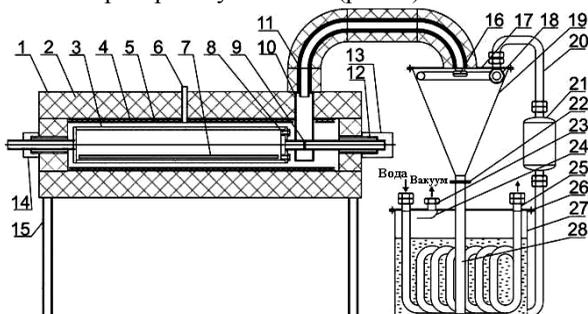


Рис.6. Схема лабораторной установки фтороаммонийной переработки ильменита
Составные части установки: 1.корпус печи; 2.теплоизоляция; 3.барабан; 4.ТЭН; 5.электроизоляция; 6.карман термоярмы; 7.металлический стержень; 8.крепежный болт (4шт); 9.ось (перфорированная труба); 10.патрубок отвода газовой смеси; 11.обогреваемый патрубок; 12.опорный патрубок оси барабана (2шт); 13.упорный осевой подшипник; 14.опорный осевой подшипник; 15.опора печи (4шт); 16.форсунка; 17.крышка десублиматора; 18.ороситель; 19.корпус десублиматора; 20.патрубок подачи орошающей воды; 21.насос; 22.соединительные фланцы (2шт); 23.патрубок вакуумного насоса; 24.каплеотбойник; 25.змеевик охлаждения; 26.крыша отстойника; 27.корпус отстойника; 28.патрубок подачи смеси в отстойник.

Лабораторная установка позволяет проводить вскрытие ильменита фторидом аммония и сублимационную очистку TiF_4 . Разложение ильменита проводили при температуре $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 2 часа с непрерывным перемешиванием, затем прокаливали при $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение часа. Степень отделения титановой составляющей сублимацией составляет 90 % (в атмосфере продуктов реакции) и 97 % (в токе аргона).

Определение режимов переработки ильменита фторидом аммония проводили в рамках хоздоговора с ЗАО «Туганский ГОК «Ильменит» 0-168/06 «Разработка фтороаммонийного способа получения диоксида титана из ильменита» и гранта Томской области 0-431с/06 «Исследования фтороаммонийной технологии получения диоксида титана из ильменита».

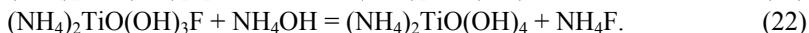
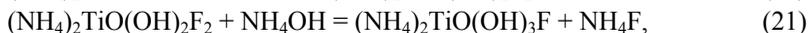
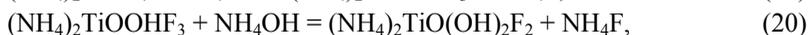
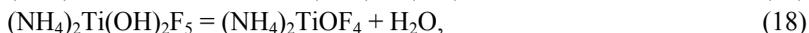
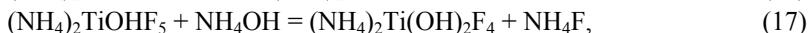
В четвертой главе приведены результаты исследований получения пигментного диоксида титана из раствора $(NH_4)_2TiF_6$.

Как было уже описано, в результате фтороаммонийного разложения ильменита образуются комплексы титана и железа, в газовой фазе – NH_3 и H_2O , которые направляются на конденсацию (регенерацию NH_4OH , используемую для осаждения гидратированного диоксида титана

(ГДТ)). Затем, после реакции гидрофторирования и удаления паров воды, смесь фтороаммонийных комплексов подвергая дальнейшему прокаливанию при температуре 400-500 °С в газообразном виде отделяются TiF_4 , NH_3 и NH_4F , в твердом остатке остаются FeF_2 и фториды примесей. Таким образом, после улавливания газовой смеси водой, получается раствор фторотитаната аммония. Усредненный состав полученного раствора соответствует химической формуле $(NH_4)_2TiF_6$.

Механизм процесса аммиачного осаждения происходит ступенчато, конечной стадией является образование ГДТ.

На первой стадии осаждения отделяется основная часть фтор-иона, данный процесс описывается уравнениями (без учета образования гидратов) 16, 17, 19-22. Уравнение 18 соответствует процессу «старения» раствора, при котором происходит рост частиц осадка и образование устойчивого титанил-иона:



Полученный по реакции 21 крупнокристаллический осадок $(NH_4)_2TiO(OH)_3F$ при $pH=8$ легко отделяется фильтрацией от раствора NH_4F , но после фильтрации и прокаливании вплоть до 900 °С TiO_2 находится в аморфной форме, лишь после выдержки при 900 °С в течении 5 часов получается анатаз (95%) спекшийся до размера 1-1,5 мкм (для пигментных марок размер частиц должен составлять 0,25-0,4 мкм). При концентрации $(NH_4)_2TiF_6$ 300 г/л, осаждение аммиачной водой (NH_3 25 %) до $pH=9$ приводит к осаждению ГДТ, после фильтрации которого и прокаливании при 500 °С в течении 2 часов, содержание фтор-иона в TiO_2 составляет 0,3 % масс. Такой TiO_2 представляет собой анатаз (рис. 7), устойчивый при температуре до 950-1000 °С, который применяется как катализатор ряда процессов органического синтеза.

Для получения рутильной формы TiO_2 необходимо осадок после первой фильтрации подвергать репульсации и промывке в аммиачной воде до $pH=11-12$, что позволяет снизить в конечном итоге содержание

фтор-иона до 0,007 % масс. Процесс рутилизации диоксида титана происходит на 99 % (рис. 7) при 700 °С за 4 часа или при 800 °С за 2 часа.

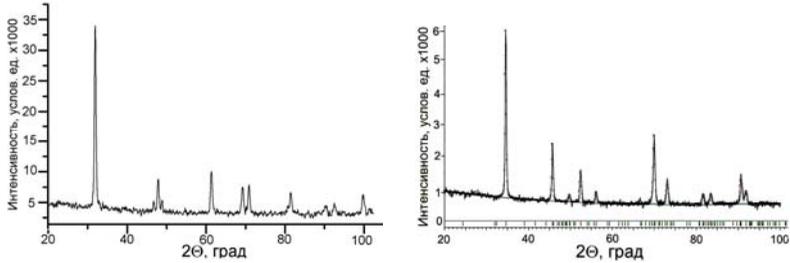


Рис. 7. Рентгенограмма диоксида титана со структурой анатаза (слева) и рутила (справа)

Свежеосажденную при pH=11 пасту ГДТ подвергли репульсации, проводили измерение скорости отстаивания полученной суспензии по изменению высоты осветленного раствора от времени (рис. 8).

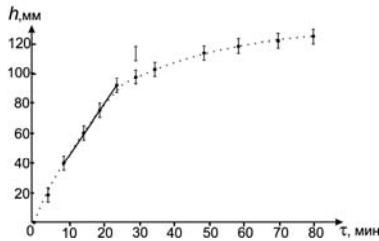


Рис. 8. Зависимость высоты осветленного слоя от времени

Скорость осаждения $\omega_{oc}=0,05$ мм/с; вязкость суспензии составляет $\mu=2,2$ кгс·сек/м²; коэффициент сопротивления $\xi = 24 \cdot 10^{-3}$; суспензия представляет собой коллоидный раствор, размер частиц $d=6-10$ мкм.

После осаждения, промывки и контрольной фильтрации, полученную пасту гидратированного диоксида титана (ГДТ) выдерживали в сушильном шкафу 2 часа при 100 °С. Исследован процесс дегидратации высушенного осадка ГДТ (рис. 9).

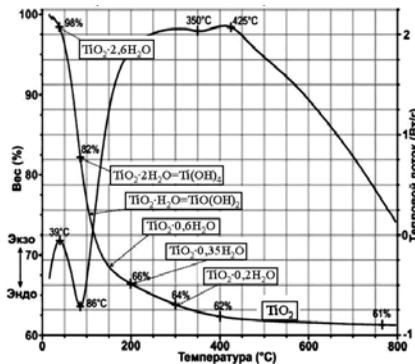
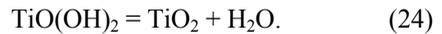
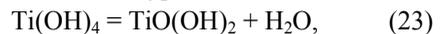
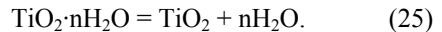


Рис. 9. Термогравиметрический и дифференциально-термический анализы ГДТ

Процесс дегидратации ГДТ описываются уравнениями:



Суммарное уравнение:



При скорости нагрева 5 град/мин основная потеря массы навески происходит при 200 °С, образование безводного диоксида титана при 500 °С.

По разработанной технологии из ильменитового концентрата Туганского месторождения получены образцы пигментного TiO_2 .

Проведен рентгенофлуоресцентный анализ полученного TiO_2 прокалкой пасты ГДТ при $500\text{ }^\circ\text{C}$ в течение часа. Состав продукта: TiO_2 – 94,65 %, Fe_2O_3 – 0,01 %, SiO_2 – 5,24 %, Al_2O_3 – 0,09 %.

В результате предварительного обескремнения концентрата, получены образцы с содержанием диоксида титана 99,8 %, что соответствует пигментам высшей марки Р1 и А1. Примесь диоксида кремния не оказывает существенного влияния на процесс рутилизации.

Образцы имеют показатель рН водной суспензии равен 6,8, который определяли по ГОСТ 21119.3-75.

Методом электронной микроскопии проведено сравнение экспериментально полученного образца TiO_2 прокалкой пасты ГДТ при $500\text{ }^\circ\text{C}$, время выдержки 1 час, с эталоном - двуокись титана пигментная ГОСТ 9808-84. На рис. 9 изображены микрофотографии диоксида титана: образец и эталон (двуокись титана пигментная), с увеличением 5000 раз.

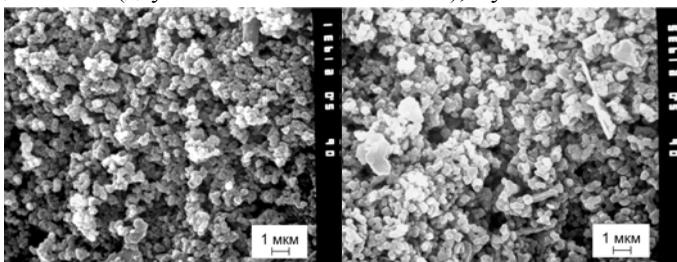


Рис. 9. Слева микрофотография образца TiO_2 , справа – эталона TiO_2 (ГОСТ 9808-84)

Проведены анализы образцов диоксида титана, нормы и требования, предъявляемые к пигментной двуокиси титана (синтетический неорганический пигмент белого цвета) по ГОСТ 9808-84 выполняются по чистоте, фазовому составу и размерам частиц исследуемых образцов. По основным показателям опытный образец диоксида титана соответствует Р-02 из стандартного ряда марок пигментной двуокиси титана по ГОСТ 9808-84. Большое содержание диоксида кремния в образце (5,24 %) обусловлено содержанием частиц кварца в исходном ильменитовом концентрате (диоксид кремния, как и диоксид титана при фтороамминой переработке сублимируется выше $320\text{ }^\circ\text{C}$, затем после осаждения аммиачной водой превращается в гидратированный диоксид). Поскольку скорость взаимодействия

диоксида кремния с фторидами аммония значительно выше, чем диоксида титана, то практически полное отделение кремния от ильменита, возможно, проводить обрабатывая исходный концентрат фторидами аммония в количестве взятом из содержания кремния в концентрате и из расчета протекания реакции образования гексафторосиликата аммония. Дополнительная обработка исходного ильменитового концентрата (обескремнивание) целесообразна при необходимости получения пигментов с более высоким содержанием диоксида титана.

Пятая глава посвящена разработке аппаратурно-технологической схемы фтороаммонийной переработки ильменита до пигментного диоксида титана и оксида железа.

Предложена технологическая схема фтороаммонийной переработки ильменита с возвратом реагентов (рис. 10).

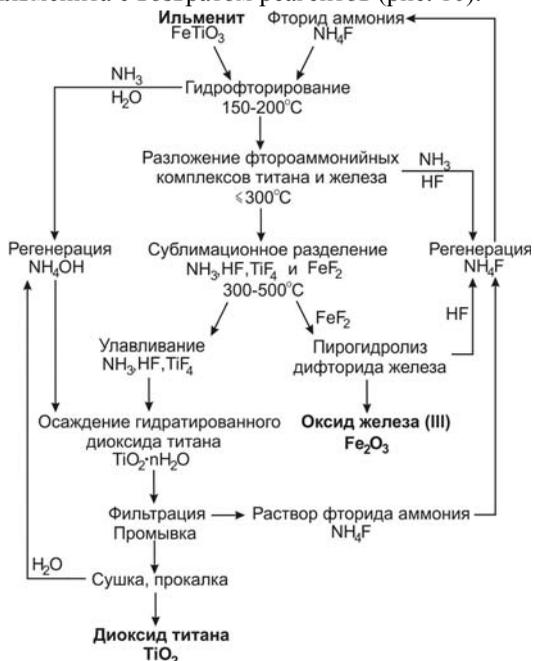


Рис. 10. Технологическая схема фтороаммонийной переработки ильменита

Ильменитовый концентрат подвергается гидрофторированию в расплаве фторида аммония при 150–200 °С, при этом образуются фтороаммонийные комплексы титана и железа, которые при температуре выше 300 °С разлагаются на дифторид железа и тетрафторид титана.

После сублимации тетрафторида титана, дифторид железа подвергается окислительному пирогидролизу с образованием оксида железа (III). Тетрафторид титана отделенный от фторидов железа и примесей улавливается, осаждается аммиачной водой с образованием гидратированного диоксида титана и раствора фторида аммония. После фильтрации, промывки, сушки и прокалки полученного осадка получается диоксид титана.

Предложена эскизная аппаратурная схема фтороаммонийной переработки ильменита до диоксида титана и оксида железа (рис. 11), состоящая из стандартных аппаратов используемых в химической промышленности.

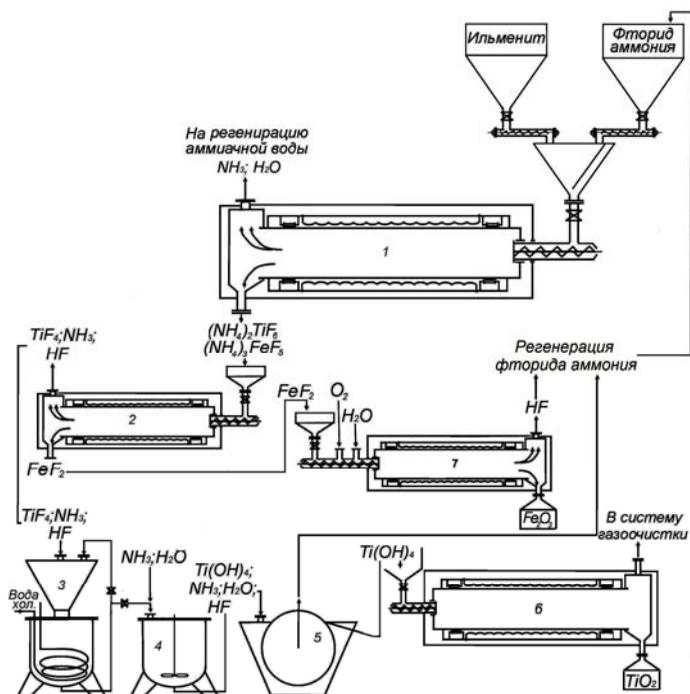


Рис. 11. Эскизная аппаратурная схема фтороаммонийной переработки ильменита

На основании проведенных исследований была разработана технологическая последовательность операций, в ходе которых реализуется основная цель данной работы. Приведенные в таблице 3 режимы получения пигментного TiO₂ и Fe₂O₃ из FeTiO₃ определены на опытной партии ильменитового концентрата Туганского месторождения.

Таблица 3. Режимы получения пигментного диоксида титана из ильменита

| Стадия (процесс) | Температура, °С | Время, час | Выход, % |
|---|-----------------|------------|----------|
| Разложение ильменита | 150–200 | 1,5 | 95-99 |
| Сублимационное отделение TiF ₄ | 400–500 | 1 | 95-98 |
| Улавливание TiF ₄ | 25 | – | 98,5 |
| Осаждение ГДТ | 25–35 | 0,5 | 99 |
| Фильтрация | – | – | – |
| Анализ не менее 95 % | 500 | 2 | – |
| Рутил не менее 95 % | 800 | 2 | – |
| Пирогидролиз до Fe ₂ O ₃ | 500 | 2 | 95 |
| Регенерация NH ₄ F (упаривание раствора) | 100–110 | | 95 |

На основании проведенных исследований, анализов и расчетов разработанная технология является экономичной и позволит создать конкурентоспособное производство даже при малой мощности. Достоинства и недостатки способов получения пигментного диоксида титана можно увидеть более детально в таблице 4.

Таблица 4. Сравнение способов получения пигментного диоксида титана

| Технология | Сернокислотная | Хлорная | Фтороаммонийная |
|---|---|--|--|
| Исходное сырьё | Ильменит, титановый шлак (с добавлением рутила) | Рутил (природный или синтетический) | Титановые руды и концентраты |
| Вскрытие руды | Под давлением 40 атм при 200-220 °С в H ₂ SO ₄ (85-94 %), «вызревание» | Обескремнивание, восстановительная плавка при 1100 °С, магнитная сепарация, хлорирование рутила | Разложение в расплаве фторида аммония при 150-200 °С, возгонка TiF ₄ при 400-500 °С |
| Гидролиз полупродукта | Пересыщение раствора, введение зародышей, двойная фильтрация, отбелка-очистка | Сжигание смеси TiCl ₄ и AlCl ₃ при 1000-1200 °С, или осаждение из раствора | Аммиачное осаждение, фильтрация и регенерация NH ₄ F |
| Поверхностная обработка | Неорган. и орган. солеобработка | Не требуется | Не требуется |
| Термообработка | Рутилизирующие добавки, 5 ч при 900 °С | При 700-800 °С, 3 часа | 500 °С, 2 час – анатаз 800 °С, 2 часа – рутил |
| Регенерация реагентов | Нет | По Cl ₂ 95 % при сжигании TiCl ₄ в O ₂ | По NH ₄ F 95% |
| Отходы (побочная продукция) на 1 т TiO ₂ | 4 т FeSO ₄ ·7H ₂ O, 10 т гидролизной H ₂ SO ₄ , 60 т загрязненных вод | 0,35 т HCl (10 %) 0,31 т раствора Ca(ClO) ₂ | 1т Fe ₂ O ₃ |
| Класс опасности | Средний | Высокий | Низкий |
| Качество пигмента | Среднее | Высокое | Высокое |
| Себестоимость при производстве 2 тыс. т/год, руб. за кг | 42 (без учета создания производства или транспортировки серной кислоты) | 35 (без учета обогащения титановых шлаков и получения синтетического рутила) | 25 (без учета коммерциализации оксида железа) |

Закключение содержит некоторые итоги проведенных исследований, позволивших сделать следующие выводы.

ВЫВОДЫ

1. Разработана методика переработки ильменитового концентрата фторидом аммония до пигментного диоксида титана и оксида железа (III).
2. Изучены механизм и кинетика взаимодействия FeTiO_3 и NH_4F с последующей сублимацией TiF_4 . В температурном интервале 125–150 °С энергия активации составляет величину $69 \pm 0,5$ кДж/моль, процесс протекает в кинетической области реагирования. Лимитирующей стадией процесса является взаимодействие реагентов. В температурном интервале 175–250 °С энергия активации равна $69 \pm 0,5$ кДж/моль, процесс протекает в диффузионной области реагирования и лимитируется диффузией продуктов реакции. Изучен процесс пирогидролита $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_5$ до Fe_2O_3 : энергия активации составляет $14,5 \pm 0,5$ кДж/моль, пирогидролит лимитируется диффузией. При 500 °С превращение $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_5$ в Fe_2O_3 происходит на 95 % за 2 часа.
3. В результате аммиачного гидролиза $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ получен ГДТ, исследован процесс дегидратации: образование безводного TiO_2 происходит при 500 °С (скорость нагрева 5 град/мин). Для получения рутила на стадии осаждения необходим уровень $\text{pH}=11-12$, рутилизация происходит при 800 °С за 2 часа. На стадии осаждения при уровне $\text{pH}=9-10$ получается TiO_2 с устойчивой структурой анатаза 1000 °С.
4. По разработанной методике переработаны опытные партии ильменитового концентрата Туганского месторождения. Получены экспериментальные образцы пигментного TiO_2 и проведен анализ. Образцы отвечают основным требованиям, предъявляемым к пигменту, в том числе по чистоте, фазовому составу, размеру частиц.
5. Определены оптимальные технологические режимы фтороаммонийной переработки ильменита до TiO_2 (со структурой рутила и анатаза) и оксида железа (III). Апробация режимов проводилась на лабораторной установке; степень извлечения титана из ильменита достигает 97 % при переработке фторидом аммония в токе аргона.
6. Разработана аппаратурно-технологическая схема фтороаммонийной переработки ильменита с возвратом всех вспомогательных реагентов. Схема состоит из стандартных аппаратов химической промышленности.

7. Предварительные расчеты показали, что разработанная и исследованная технология получения пигментного диоксида титана позволит снизить его себестоимость на 30 %.

Список трудов опубликованных по теме диссертации

1. Андреев А.А., Белоусов П.С., Крайденко Р.И. Фтороаммонийный метод выделения ценных компонентов из медеплавильных шлаков // VIII-ая международная студенческая научная конференция. «Полярное сияние – 2005». – С.-Петербург, 2005, С. 248–249.
2. Андреев А.А., Большанин М.В., Крайденко Р.И. Фторидный способ получения муллита // VIII-ая международная научная конференция. «Полярное сияние – 2005». – С.-Петербург, 2005, С. 267–268.
3. Андреев А.А., Буйновский А.С., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Обескремнивание кварц-топазовых руд фторидами аммония // III-я международная научно-практическая конференция «Физико-технические проблемы атомной энергии и промышленности». – Томск, 2005, С. 69.
4. Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Кинетические исследования взаимодействия фторида и хлорида аммония с компонентами техногенного сырья // II-ой междунар. сибирский семинар «Современные неорганические фториды». – Томск, 385 с., С. 6–10.
5. Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Термодинамические исследования взаимодействия фторида и хлорида аммония с компонентами техногенного сырья // II-ой междунар. сибирский семинар «Современные неорганические фториды». – Томск, 385 с., С.11–14.
6. Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Фторидная переработка ильменита // II-ой международный сибирский семинар «Современные неорганические фториды». – Томск, 385 с., С.15–19.
7. Андреев А.А., Буйновский А.С., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Переработка алюмосиликатных руд фторидным методом // Новые огнеупоры ISSN 1683–4518, № 5, 2006, С. 8–11.
8. Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Фтороаммонийное вскрытие металлургических шлаков // IV-ая международная научная конференция «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий». – Томск, 2006, С. 23–25.

9. Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Фтороаммонийное обескремнивание кварц-топазового концентрата // IV-ая международная научная конференция «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий». – Томск, 2006, С. 25–26.
10. Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Способ разделения минеральной оксидной смеси на индивидуальные компоненты. // Заявка на патент РФ №2006139585 от 7.11.2006.
11. Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Способ разложения бериллиевых концентратов // Заявка на патент РФ №2006139578, от 7.11.2006.
12. Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Способ получения трифторида калия // Заявка на патент РФ №2007111292, от 27.03.2007.
13. Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Способ фтороаммонийной переработки германийсодержащего сырья. // Заявка на патент РФ №2007132419 от 27.08.2007.
14. Андреев А.А. Изучение некоторых пигментных свойств диоксида титана полученного переработкой ильменита гидрофторидом аммония // XIII-ая Международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии» – Томск, 2007, Т. 2, 409 с., С. 17–19.
15. Andreev A.A. Investigation devoted process reaction ammonium bifluoride with ilmenite // The 13th International Scientific and Practical Conference of Students, Post-graduates and Young Scientists «Modern technique and technologies MTT» 2007, 186 p., P. 86–88.
16. Андреев А.А. Фтороаммонийная технология получения пигментного диоксида титана из ильменита // VIII-ая всероссийская научно – практическая конференция студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» – Томск. – 2007, 374 с., С. 6.
17. Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Технология получения пигментного диоксида титана из ильменита переработкой фторидом аммония // Сборник тезисов докладов IV-ой международной научно-практической конференции «Физико-технические проблемы атомной энергетики и промышленности», ISBN 5-98298-125-7 – Томск: Изд. ТПУ, 2007, С. 78.
18. Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Технология получения поликристаллического кремния фторидным способом // Сборник тезисов

докладов IV-ой международной научно-практической конференции «Физико-технические проблемы атомной энергетики и промышленности» ISBN 5-98298-125-7 – Томск: Изд. ТПУ, 2007, С. 79.

19. Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Переработка бериллиевого сырья с помощью фторида аммония // Сборник тезисов докладов IV-ой международной научно-практической конференции «Физико-технические проблемы атомной энергетики и промышленности», ISBN 5-98298-125-7 – Томск: Изд. ТПУ, 2007, С. 80.

20. Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Лубягина Е.Е., Фролов Е.С. Получение муллита при фторировании каолина фторидом аммония // Сборник тезисов докладов IV-ой международной научно-практической конференции «Физико-технические проблемы атомной энергетики и промышленности», ISBN 5-98298-125-7 – Томск: Изд. ТПУ, 2007, С. 81.

21. Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Галогенаммонийное разделение минеральной оксидной смеси на индивидуальные компоненты // Химическая промышленность сегодня, № 3, 2007, С. 6-11.

22. Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Фтороаммонийный способ переработки ильменита // Химическая промышленность сегодня, № 9, 2007, С. 13–17.

23. Андреев А.А., Андреев В.А., Буйновский А.С., Дьяченко А.Н. Обескремнивание топазового концентрата бифторидом аммония // Известия Томского политехнического университета, Т. 311, № 3, 2007, С. 63–67.

24. Андреев А.А., Дьяченко А.Н. Получение пигментного диоксида титана аммиачным гидролизом раствора гексафторотитаната аммония // Сборник тезисов докладов XVIII-ого Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Москва. – Т. 3, 2007, С. 39.