

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

УДК 661.882.22– 14 (043)

На правах рукописи

МАЛДЫБАЕВ ГАЛЫМЖАН КЕНЖЕКЕЕВИЧ

**Разработка технологии получения товарного диоксида титана из
некондиционных титановых шлаков**

6D070900 - Metallurgia

Диссертация на соискание ученой степени
доктора философии (PhD)

Научные консультанты

Кандидат технических наук, в.н.с.
лаборатории титана и редких
тугоплавких металлов АО «ИМиО»
Найманбаев М.А.

Доктор технических наук, профессор,
«ИПКОН РАН», Шадрунова И.В.

Республика Казахстан
Алматы, 2018

СОДЕРЖАНИЕ

	НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ	5
	ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	6
	ВВЕДЕНИЕ	7
1	ВЫБОР НАПРАВЛЕНИЯ И ОБОСНОВАНИЕ РАЗРАБАТЫВАЕМОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПИГМЕНТНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА	13
1.1	Мировой рынок производства диоксида титана	13
1.1.1	Сырьевые источники для производства диоксида титана	13
1.1.2	Мировая структура производства диоксида титана	15
1.2	Получение некондиционных титановых шлаков из титаномагнетитовых концентратов	16
1.2.1	Переработка низкотитановых концентратов титаномагнетитовых руд	17
1.2.2	Переработка высокотитановых концентратов титаномагнетитовых руд	18
1.3	Комбинированные технологии получения диоксида титана	20
1.3.1	Переработка титановых шлаков сульфатным методом	20
1.3.2	Переработка титановых шлаков хлорным методом	23
1.3.3	Процесс Leeds	25
1.3.4	Переработка титановых шлаков солянокислотной технологией	27
1.3.5	Карботермическая схема переработки	28
1.3.6	Азотнокислотное вскрытие титановых шлаков	30
1.3.7	Переработка титановых шлаков методом автоклавного вскрытия	30
1.3.8	Процесс каустического выщелачивания	30
1.3.9	Способы переработки титанового шлака методом предварительного обжига и дальнейшим его выщелачиванием различными реагентами	32
	Выводы по 1 разделу	35
2	ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ НИЗКОТИТАНОВОГО ШЛАКА С СОДОЙ И ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СПЕКА	36
2.1	Физико-химические исследования состава титанового шлака полученного из титаномагнетитового концентрата месторождения Тымлай	36
2.2	Исследования фазовых превращений компонентов титанового шлака при различных условиях спекания	40

2.2.1	Методика проведения спекания	42
2.2.2	Влияние размера частиц шлака	43
2.2.3	Влияние продолжительности спекания	45
2.2.4	Влияние массового соотношения шлак:сода	46
2.3	Определение оптимальных режимов водного выщелачивания спека. Исследование фазовых превращений компонентов спеков при водном выщелачивании	50
2.3.1	Методика проведения эксперимента	50
2.3.2	Влияние различных параметров на процесс выщелачивания	50
2.4	Очистка маточных растворов водного выщелачивания спеков от хрома и ванадия	57
2.4.1	Методика проведения эксперимента	57
	Выводы по 2 разделу	64
3	ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТИПОВ КИСЛОТ, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ И КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗЫ РАСТВОРЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ ГИДРАТИРОВАННОГО ДИОКСИДА ТИТАНА	66
3.1	Определение влияния типа кислоты на структуру диоксида титана	66
3.1.1	Методы анализа	66
3.1.2	Методика проведения эксперимента	66
3.2	Термодинамический анализ растворения примесей гидратированного диоксида титана	75
3.3	Исследование кинетики растворения примесей гидратированного диоксида титана	79
3.4	Определение оптимальной крупности частиц на степень перехода примесей в раствор	86
	Выводы по 3 разделу	87
4	ПОЛУЧЕНИЕ ПИГМЕНТНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА	89
4.1	Очистка гидратированного диоксида титана от кремния	89
4.1.1	Изучение влияния скорости нагрева кислоты и степень очистки от кремния	92
4.2	Исследование фазовых превращений в процессе дегидратации гидратированного диоксида титана	94
4.2.1	Экспериментальная часть	97
4.2.2	Методы анализа	97
4.2.3	Методика проведения эксперимента	97
	Выводы по 4 разделу	103
5	ИСПЫТАНИЯ РАЗРАБОТАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПОЛУЧЕНИЯ ПИГМЕНТНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА ИЗ НИЗКОТИТАНОВЫХ ШЛАКОВ	104

5.1	Укрупненно-лабораторные испытания по получению опытной партии диоксида титана	104
5.2	Материальный баланс переработки некондиционного низкотитанового шлака с получением диоксида титана	109
5.3	Технико-экономическая оценка получения диоксида титана	111
	Выводы по 5 разделу	114
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	115
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	118
	ПРИЛОЖЕНИЕ А – Протокол испытаний	125
	ПРИЛОЖЕНИЕ Б – Удостоверение автора	126
	ПРИЛОЖЕНИЕ В – Письмо о сотрудничестве	127

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей диссертации использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ Р 15.011-96 - Патентные исследования. Содержание и порядок проведения

ГОСТ 8.134-98 - Шкала рН водных растворов

ГОСТ 4204-77 - Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 3118-77 - Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 4461-77 - Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 6709-72 - Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 83-79 - Карбонат натрия квалификации «хч»

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

T – абсолютная температура, К

V – объем раствора, дм^3

ρ – плотность, г/см^3

τ - продолжительность процесса, мин;

E – энергия активации, (кДж/моль);

ΔG^0 – стандартная свободная энергия Гиббса (кДж/моль);

$\lg K_c$ – логарифм константы скорости;

ДТА – дифференциальный термический анализ;

ДТГ – дифференциальный термогравиметрический анализ;

ТГ – термогравиметрическая кривая изменения массы;

рН – водородный показатель;

α – извлечение металла в раствор, %.

ВВЕДЕНИЕ

Оценка современного состояния решаемой научной или научно-технологической проблемы.

В настоящее время в мире выявлено более 300 месторождений титановых минералов, в т. ч. магматических — 70, латеритных — 10, россыпных — более 230. Из них разведано по промышленным категориям 90 месторождений, преимущественно россыпных. В коренных (магматических) месторождениях содержится около 69, в корах выветривания карбонатитов — 11,5, в россыпных месторождениях — 19,5% мировых (без России) запасов титана. Из них запасов в ильмените более 82, в анатазе - менее 12, в рутиле — 6% [1].

Диоксид титана самое востребованное соединение титана. Коммерчески он начал выпускаться в начале XX века и широко используется в красках, как наполнитель для бумаги и пластика, в солнечных батареях [2], в косметике и как добавка к пище [3], в производстве нетоксичных дубящих материалов [4], в качестве ингредиента в рецептурах покрытий, клеев и герметиков [5].

Традиционные схемы производства титановой продукции ориентированы на использовании ильменитовых концентратов. В связи с истощением ильменитовых месторождений возникает необходимость перехода в ближайшем будущем на использование комплексных руд сложного состава — титаномагнетитов.

В ближайшие годы наиболее высокими темпами будет расти потребление диоксида титана в производстве ламинированной бумаги — на 4–6% в год, а также в производстве пластмасс — на 4% в год. Рост потребления диоксида титана в лакокрасочной промышленности будет менее быстрым — не более 1,8–2% в год.

Около 12–13% диоксида титана используется как пигмент при производстве бумажных изделий в виде рутила (высокосортная бумага) или анатаза (низкосортная бумага, картон). В среднем при изготовлении 1 т бумаги используется 1,4 кг TiO_2 .

Самый распространенный метод получения титанового шлака — восстановительная плавка в электропечах, во время которой оксиды железа восстанавливаются до металла. Основным продуктом плавки титановый шлак содержит 75–85% TiO_2 . Вторым продуктом — чугун, который используют в качестве сырья в производстве стали.

Титановый шлак может быть использован для получения рутила с содержанием диоксида титана 92–96%. Промышленное производство синтетического рутила состоит из двух стадий: восстановительной плавки и кислотного выщелачивания, при этом образуется огромное количество жидких отходов — 2 т/т TiO_2 .

Существуют две основные промышленные технологии по получению пигмента диоксида титана - серноокислотная и хлорная. В серноокислотном процессе, титансодержащий продукт обрабатывают концентрированной серной кислотой с получением сульфатного раствора, который подвергается гидролизу и осаждению диоксида титана, а в раствор переходит железо в виде сульфатов.

По хлорной технологии, рутил сначала подвергается действию хлоргаза, титан переходит в форму хлорида, дальше переводится в пигмент с удалением хлора при высокой температуре в смеси воздуха и кислорода. Обе технологии имеют большой выход отходов или токсичных продуктов и требуют серьезных мер по защите окружающей среды.

В настоящее время мировые мощности по производству диоксида титана хлорным способом превышают мощности сульфатного способа и продолжают расти.

Преимущества хлорного способа производства пигмента перед сульфатным заключается в значительно меньшем количестве отходов, подлежащих обезвреживанию, несколько более высоком качестве продукта, а также меньших удельных капиталовложениях, составляющих 60-75% от вложений в сернокислотный способ.

Анализ патентной литературы показал, что при разработке способа получения диоксида титана из некондиционных титановых шлаков с высоким содержанием примесных компонентов требуется индивидуальный подход для каждого конкретного шлака.

Основание и исходные данные для разработки темы.

Республика Казахстан располагает значительными запасами титаномагнетитов, которые могут стать сырьем для производства титана и его пигментного диоксида. В связи с этим основной задачей является их химическое обогащение.

На АО «Усть-Каменогорский титано-магниевого комбинат» есть производство металлического титана, однако производство пигментного диоксида титана отсутствует, что вынуждает производителей лакокрасочной продукции импортировать пигментный диоксид титана.

Разработанная технология переработки некондиционного титанового шлака электроплавки титаномагнетитов месторождения Тымлай позволит выпускать пигментный диоксид титана, имеющий устойчивый спрос на рынке.

Обоснование необходимости проведения данной научно-исследовательской работы.

В настоящее время диоксид титана производится на 53 заводах в 26 странах мира. Загрузка мощностей на предприятиях–производителях в среднем составляет 92%, в т.ч. в США и Европе — 96%, в странах Азиатско-Тихоокеанского региона — 85–91% [6].

ТОО «TENIR-LOGISTIC» проводит работы на месторождении Тымлай в Кордайском районе. Месторождение находится в Жамбылской области северозападнее железнодорожной станции Хантау. Необходимость выполнения научно-исследовательской работы по разработке технологии получения товарного диоксида титана из некондиционного сырья вызвана тем, что при переработке высокотитанистого титаномагнетитового концентрата, полученного из тымлайской руды, наряду с чугуном, являющимся основным компонентом при ее двухстадийной переработке, содержание титана в образующемся шлаке низкое (около 60%, вместо требуемых 80%). Технология производства диоксида титана из такого некондиционного шлака отсутствует.

В то же время пигментный диоксид титана в Республике Казахстан не производится и производители лакокрасочной продукции завозят его из-за рубежа, расходуя на импорт свободно конвертируемую валюту.

Сведения о планируемом научно-техническом уровне разработки, о патентных исследованиях и выводы из них.

Уровень исследований соответствует современным требованиям: использованы современные методы исследований и анализа, произведена обработка результатов исследований. Уровень исследований подтвержден научными публикациями по теме исследований.

Патентные исследования выполнены в соответствии с СТ РК ГОСТ Р 15.011-2005 – Патентные исследования. Анализ патентных исследований показал, что в данном направлении имеется ряд запатентованных работ: Способ переработки низкотитанистых титаномагнетитов / Патент РК 97861 2015; Способ получения синтетического рутила / Patent US 5885324 [11]; Способ получения искусственного рутила из обогащенных титансодержащих продуктов переработки титаномагнетитов / Патент РФ 1414782 [41]; Способ получения оксидтитановой керамики / Патент 2082693, РФ, МПК С04В35/46 [45]; Способ переработки лейкоксенового концентрата / Патент РФ 2086690, МПК С22В34/12 [46]; Способ извлечения титана в смешанных хлоридных средах / Patent WO 2005/049872 [28]; Способ переработки титановых шлаков / Патент РФ 2518042. 2014 [66];

Результаты патентных исследований показали, что отсутствует технология получения пигментного диоксида титана из руд титаномагнетитовых месторождений.

В результате выполненных патентных исследований сделаны следующие выводы:

- выбранный объект (низкотитановый шлак, полученный при переработке титаномагнетитового концентрата месторождения Тымлай) исследований является перспективным для изучения;
- выбранные методы исследований позволяют достоверно и в полном объеме отразить получаемые результаты;
- выбранный метод переработки является перспективным для создания технологии переработки некондиционных титановых шлаков с получением пигментного диоксида титана.

Сведения о метрологическом обеспечении.

При проведении данной работы метрологическое обеспечение определялось наличием современных физико-химических методов анализа, выполненных с использованием сертифицированных методик, поверенных приборов и средств измерений, а также высокотемпературных печей.

Национальная научная лаборатория по приоритетному направлению «Технологии для углеводородного и горно-металлургического секторов и связанных с ними сервисных отраслей» АО «Институт металлургии и обогащения» аккредитована на техническую компетентность в Национальном центре аккредитации Комитета технического регулирования и метрологии – Аттестат аккредитации № KZ-И.02.1138 от 23 февраля 2016 г. (действителен до

23 февраля 2021 г., на соответствие требованиям ГОСТ ИСО/МЭК 17025-2009 «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий». В АО «ИМиО» имеются: Государственная лицензия на работу с прекурсорами № 16011676 от 21.07.2016 г., Государственная лицензия на работу с ядами №16011643 от 20.07.2016 г.

Актуальность темы обусловлена необходимостью разработки эффективной, рентабельной и достаточно простой в осуществлении технологии получения товарного диоксида титана из некондиционного сырья.

Новизна темы.

Разработка технологии получения пигментного диоксида титана из некондиционных титановых шлаков является новой научно-технологической задачей, которая ранее не выполнялась.

Научная новизна полученных результатов:

1. Исследованы фазовые превращения, протекающие в процессе спекания некондиционных тымлаевских титановых шлаков с содой:

- установлено, что в интервале температур 400-800°C в окислительных условиях разрушается решетка анасовита с высвобождением примесей в виде ванадатов, хроматов и алюмосиликатов натрия;

- выявлено что в интервале температур 858-1131°C происходит образование практически не растворимых в кислотах низших и высших титанатов натрия.

2. Определены кинетические закономерности растворения примесей в процессе получения гидратированного диоксида титана. Показано, что лимитирующей стадией растворения примесей в соляной кислоте является внутренняя диффузия. Предложен механизм растворения и очистки хромофорных примесей от гидратированного диоксида титана.

3. Установлено, что для получения монофазного диоксида титана рутильной модификации необходимо проводить прокалку гидратированного диоксида титана в окислительной атмосфере.

Связь работы с научно-исследовательскими работами.

Диссертационная работа выполнена на кафедре «Металлургия и обогащение полезных ископаемых» КазННТУ им. К.И. Сатпаева, в лаборатории титана и редких тугоплавких металлов АО «Институт металлургии и обогащения», в рамках государственного гранта Комитета науки МОН РК по проекту на тему: «Разработка технологии получения диоксида титана из некондиционных низкотитанистых шлаков» (НИР № 0586/ ГФ4 от 12.02.2015г. на 2015-2017 годы), финансируемого Министерством образования и науки Республики Казахстан в рамках подпрограммы «Грантовое финансирование научных исследований» по приоритету «Рациональное использование природных ресурсов, переработка сырья и продукции».

Цель исследований – разработка технологии получения пигментного диоксида титана из некондиционных титановых шлаков.

Объект исследований – некондиционный титановый шлак, полученный из титаномагнетитового концентрата месторождения Тымлай.

Предмет исследований – физико-химические исследования фазовых превращений титановых шлаков при спекании и отработка в оптимальных условиях получения пигментного диоксида титана.

Задачи исследования, их место в выполнении научно-исследовательской работы в целом.

К числу основных задач исследований относятся:

- информационно-патентный поиск по проблеме получения пигментного диоксида титана;
- исследование процесса спекания низкотитанового шлака с содой;
- определение оптимальных режимов водного выщелачивания спека;
- очистка маточных растворов водного выщелачивания спеков от хрома и ванадия;
- определение влияния типа кислоты на структуру диоксида титана;
- исследование влияния концентрации кислоты на степень очистки гидратированного диоксида титана от примесей;
- получение пигментного диоксида титана.

Каждая решаемая задача, логически связана с остальными и направлена на достижение общей цели, которая посвящена диссертационная работа.

Методологическая база научных исследований.

В работе исследований были использованы следующие типы приборов и анализаторов:

– Рентгеновские экспериментальные данные получены на аппарате BRUKER D8 ADVANCE на медном излучении при ускоряющем напряжении 36 кВ, токе 25 мА.

– Рентгенофлуоресцентный анализ осуществляли на спектрометре с волновой дисперсией Venus 200 PANalytical B.V. (PANalytical B.V., Голландия).

– Химический анализ образцов выполнен на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Optima 2000 DV (США, Perkin Elmer).

– Картирование элементного и фазового состава образцов проводили на электронно-зондовом микроанализаторе JXA-8230 фирмы JEOL (Япония).

– Термический анализ выполняли с использованием прибора синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter. Приборы и средства измерения прошли госпроверку.

Также были использованы следующие лабораторные и укрупненно-лабораторные оборудования:

- лабораторный пресс;
- камерная печь XD-1700M;
- электрическая плита с регулятором температуры;
- трехгорлая стеклянная колба, снабженная термометром, обратным холодильником, мешалкой с гидрозатвором и помещенной в колбонагреватель LH 110 фирмы LOIP (Россия); вакуумный насос.

Практическая значимость результатов работы.

На основе анализа результатов экспериментальных исследований разработана технология по получению пигментного диоксида титана, которая может обеспечить зарубежные и отечественные рынки по изготовлению:

- красок, для отбеливания и для улучшения укрывистости, для защиты покрытий от вредных ультрафиолетовых лучей, для предотвращения старения плёнки и пожелтения покрашенных поверхностей;

- бумаг, для отбеливания и улучшения укрывистости бумажной пульпы и при производстве покрывающих бумагу средств;

- в пищевой промышленности, для придания высокого отбеливающего и укрывистостного эффекта продуктам, для защиты цвета и упаковки (пластик) продуктов от ультрафиолетового излучения;

- катализаторов, используется как ускоритель, как фотокатализатор и как инертный базовый керамический материал для активных компонентов.

Основные положения, выносимые на защиту.

- обоснование выбора объекта исследований, реагентов, методов исследований и анализа получаемых продуктов;

- результаты физико-химических исследований фазовых превращений компонентов титанового шлака при различных условиях спекания;

- результаты исследования влияния типов кислот на степень очистки диоксида титана от примесей;

- результаты исследования фазовых превращений в процессе дегидратации гидратированного диоксида титана;

- результаты балансовых экспериментов по получению пигментного диоксида титана.

Апробация работы: По теме диссертации опубликовано 11 работ, в том числе 5 в изданиях, рекомендованных Комитетом по контролю и научной аттестации в сфере образования и науки, а также 5 в трудах международных конференций. Был получен 1 патент на изобретение.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка использованных источников и приложений. Работа изложена на 127 страницах машинописного текста, содержит 50 таблиц и 46 рисунков. Список использованных источников включает 100 наименований.

1 ВЫБОР НАПРАВЛЕНИЯ И ОБОСНОВАНИЕ РАЗРАБАТЫВАЕМОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПИГМЕНТНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА

1.1 Мировой рынок производства диоксида титана

Чистый диоксид титана – это бесцветные кристаллы, которые желтеют при нагревании и обесцвечиваются после охлаждения. Показатель преломления у анатаза 2,55, а у рутила – 2,7, что говорит о высокой светонепроницаемости и, следовательно, белизне.

Рутил примерно на 30% лучше рассеивает свет (укрывистость), чем анатаз, поэтому последний используется в качестве пигмента реже. Кроме того, анатаз менее атмосферостоек, чем рутил, хуже работает в защите полимера (акрилаты, пластмассы) от УФ-лучей, что приводит к фотокатализу и потере свойств полимера – происходит деструкция, выцветание и т.д. [7].

Большая доля — 90% — ежегодно добываемых титановых минералов используется для производства пигментного диоксида титана.

Структура потребления диоксида титана, по оценкам европейских экспертов, такова, что 58–62% произведенного в мире диоксида титана используется в лакокрасочной промышленности, где постепенно вытесняются из производства краски на основе цинка, бария и свинца. Среднее содержание TiO_2 в красках составляет 25%.

В ближайшие годы наиболее высокими темпами будет расти потребление диоксида титана в производстве ламинированной бумаги — на 4–6% в год, а также в производстве пластмасс — на 4% в год. Рост потребления диоксида титана в лакокрасочной промышленности будет менее быстрым — не более 1,8–2% в год [8].

Около 12–13% диоксида титана используется как пигмент при производстве бумажных изделий в виде рутила (высокосортная бумага) или анатаза (низкосортная бумага, картон). В среднем при изготовлении 1 т бумаги используется 1,4 кг TiO_2 .

Незначительные количества химиката потребляются в производстве каучука, косметики и искусственных волокон.

Удельный вес США и стран Западной Европы в мировом потреблении диоксида титана составляет по 33%, Азии — около 25% [9].

1.1.1 Сырьевые источники для производства диоксида титана

Минеральными источниками для производства диоксида титана обычно служат титансодержащие руды: рутилы, ильмениты и люкоксены. Наиболее богатыми являются рутилы: в них содержится от 93 до 96% двуокиси титана (TiO_2), в ильменитах — от 44 до 70%, а концентраты люкоксенов могут содержать до 90% TiO_2 . Из всей добываемой титановой руды лишь 5% идет непосредственно на производство титана [9].

В настоящее время в мире выявлено более 300 месторождений титановых минералов, в т. ч. магматических — 70, латеритных — 10, россыпных — более 230. Из них разведано по промышленным категориям 90 месторождений,

преимущественно россыпных. В коренных (магматических) месторождениях содержится около 69, в корах выветривания карбонатитов — 11,5, в россыпных месторождениях — 19,5% мировых (без России) запасов титана. Из них запасов в ильмените более 82, в анатазе - менее 12, в рутиле — 6%.

Существуют две основные промышленные технологии получения пигментного диоксида титана – сульфатная и хлорная. Сырьевые источники для этих технологий приведены на рисунке 1 [10,50].

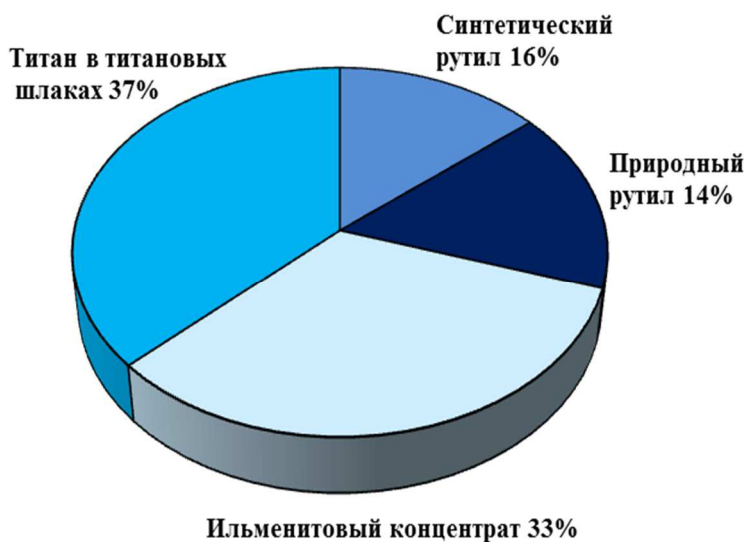


Рисунок 1 – Сырьевые источники производства пигментного диоксида титана

Основное сырье для этих технологий – высокотитановый шлак и/или рутил, получаемый из ильменитового концентрата.

Самый распространенный метод получения титанового шлака – восстановительная плавка в электропечах, во время которой оксиды железа восстанавливаются до металла. Основным продуктом плавки титановый шлак содержит 75-85% TiO_2 . Вторым продуктом – чугун, который используют в качестве сырья в производстве стали.

Титановый шлак может быть использован для получения рутила с содержанием диоксида титана 92-96%. Промышленное производство синтетического рутила состоит из двух стадий: восстановительной плавки и кислотного выщелачивания, при этом образуется огромное количество жидких отходов – 2 т/т TiO_2 [11].

Ильменит-магнетитовые и ильменит-гематитовые руды коренных месторождений составляют основу минерально-сырьевой базы титановой промышленности Канады, Китая и Норвегии. Месторождения в корах выветривания карбонатитов известны и разрабатываются только в Бразилии. В остальных странах основные запасы титановых минералов заключены в россыпных, преимущественно комплексных месторождениях. Наибольшее промышленное значение имеют современные и древние прибрежно-морские и сопровождающие их дюнные россыпи. Протяженность каждой россыпи невелика — от сотен метров до нескольких километров.

Наиболее высококачественным сырьем для производства пигментного диоксида титана являются рутил и анатаз, содержащие соответственно 92–98 и 90–95% диоксида титана. В отличие от ильменита (43–53% TiO_2) они не требуют предварительного обогащения путем передела в промежуточные продукты. Мировые подтвержденные запасы диоксида титана составляют около 800 млн. тонн [12,1].

1.1.2 Мировая структура производства диоксида титана

Крупнейшим продуцентом пигментного диоксида титана является компания E.I. du Pont de Nemours & Co. Inc. (DuPont). За последние 10 лет ее доля увеличилась с 22 до 24% от объемов мирового производства этого продукта. Компания владеет заводами в США (3 завода), Мексике и Тайване суммарной мощностью 1000 тыс. т/год, которые работают по хлоридной технологии.

Заводы компании Millennium Inorganic Chemicals Inc. расположены в США (2 завода), Великобритании, Франции (2 завода) и Австралии. В производстве используется как сульфатная (суммарная мощность 182 тыс. т/год), так и хлоридная технология (350 тыс. т/год). В январе 1998 г. компания ввела в строй два новых завода с сульфатным процессом во Франции, затем закончила модернизацию завода с хлоридным процессом в г. Сталлингбараф (Великобритания), мощность которого увеличена со 109 до 150 тыс. т/год. В настоящее время компания Millennium Chemicals рассматривает проект увеличения на 10–20% мощностей по производству сверхтонкого диоксида титана на своем заводе в г. Тан (Франция).

Компания Tioxide (дочерняя компания Huntsman Corp.) владеет 6 заводами с сульфатной технологией (суммарная мощность - 456 тыс. т/год), расположенными в Великобритании, Испании, Италии, Малайзии и ЮАР, и одним заводом с хлоридной технологией (100 тыс. т/год) в Великобритании (г. Грейтхем).

Компания Kronos Inc. (дочерняя компания NL Industries Inc.) владеет 4 заводами с сульфатной технологией в Германии, Канаде и Норвегии суммарной мощностью 24 тыс. т/год и 3 заводами с хлоридной технологией в Германии, Канаде и Бельгии суммарной мощностью 230 тыс. т/год.

Компания Kemira Pigments OY производит пигментный диоксид титана на трех заводах: в США, Финляндии и Нидерландах. В 1998 г. компания инвестировала 6 млн долл. в увеличение до 120 тыс. т/год мощности завода с сульфатной технологией в г. Пори (Финляндия),

Компания Kerr-McGee эксплуатирует два своих предприятия в г. Гамильтон (США), которые работают по хлоридной технологии, а также пользуется производственными мощностями компании Bayer в Германии и Бельгии. В 1999 г. завершилась работа по расширению мощностей завода в Гамильтоне, в результате которой они увеличились со 150 до 178 тыс. т/год.

Компания Sachtleben Chemie, дочерняя структура Metallgesellschaft AG, эксплуатирует фабрику в г. Дуйсбург (Германия) и производит в основном анатазовую форму диоксида титана для синтетического стекловолокна, а также

диоксид титана для пищевой и фармацевтической промышленности.

Польская компания Zakłady Chemiczne эксплуатирует единственное предприятие по производству рутилового пигментного диоксида титана по сульфатной технологии мощностью 36 тыс. т/год, используя норвежский ильменитовый концентрат и канадский титановый шлак.

Чешская компания Precheza AS владеет предприятием мощностью 27 тыс. т/год в г. Превов (Чехия), выпуская анатазовый диоксид титана.

В Словении имеется единственное предприятие по производству рутилового диоксида титана мощностью 34 тыс. т/год.

Производство диоксида титана в Китае в 2005 году выросло на 21,3% до 730 000 тонн. Несмотря на то, что Китай обладает запасами титана в размере 965 млн. тонн (38,85% от общего мирового запаса), качество титановой руды не удовлетворяет потребительский спрос на рынке диоксида титана. В период 2006-20010 в Китай необходимо было импортировать 4,4млн. тонн титановой руды или 2,8 млн. тонн титанового скрапа высокого качества. Объемы производства диоксида титана в Китае в период 2000-2005 увеличились вдвое, до 800 000 тонн/год. Производство ильменита в 2005 году увеличилось на 58,2% до 226 000 тонн, тогда как двуокись титана анатазной модификации выросло на 13,89% до 410 000 тонн [13,14,1].

1.2 Получение некондиционных титановых шлаков из титаномагнетитовых концентратов

В связи с дефицитом в Республике Казахстан железо- и титансодержащих руд актуальным становится использование менее технологичных, комплексных видов железорудного сырья. Наиболее перспективными из них являются титаномагнетитовые руды, запасы которых в Казахстане огромны. К одним из таких месторождений относятся Тымлай, Масальское, Велиховское.

Рудные титаномагнетитовые концентраты по содержанию диоксида титана подразделяются на бедные (до 4% TiO_2) и высокотитанистые 14-16% TiO_2 .

Для переработки высокотитанистых (более 5% TiO_2) титаномагнетитов на ряде зарубежных заводов (ЮАР, Новой Зеландии и др.) используют бескоксовую (двухстадиальную) технологию, по которой горячие металлизированные окатыши проплавляют в электропечах с получением ванадиевого чугуна и титанистого шлака. Эта технология позволяет заменить кокс природным газом или энергетическими углями, снизить общие топливно-энергетические затраты и уменьшить загрязнение окружающей среды. Титановый шлак при этом в 2-3 раза обогащается по TiO_2 и по превышению 40% используется в производстве пигментной двуокиси титана по серноокислотной схеме.

В России сульфатные пигменты из ильменитовых концентратов (TiO_2 – 45-50%, Fe_2O_3 – не более 10-12%) и титановых шлаков (более 40% TiO_2 , FeO- 5-10%) производит Челябинский завод лакокрасочных покрытий. В Казахстане такого производства нет. На Усть-Каменогорском титаномагнетитовом комбинате (УКТМК) в руднотермической электропечи плавят смесь ильменитовых концентратов: Вольногорского (66,2% TiO_2), Шокашского (56,6% TiO_2) и

Сатпаевского (50,5% TiO_2) с получением титанового шлака (79-86% TiO_2), который хлорируют, а очищенный $TiCl_4$ восстанавливают магнием до титановой губки и далее до компактного металла.

1.2.1 Переработка низкотитановых концентратов титаномагнетитовых руд

В работе [15] были приведены данные по переработке низкотитанистых титаномагнетитовых концентратов с получением ванадиевого чугуна с высоким извлечением ванадия и железа в чугун.

Этот способ достигался путем переработки низкотитанистых концентратов, включающем приготовление шихты, состоящей из концентрата, углеродистого восстановителя, флюса и связующего, грануляцию, термическое восстановление в печи с вращающимся подом с получением металлической фазы и некондиционного шлака, при этом в качестве флюса использовался фторид натрия в количестве 3-5 масс. % и процесс термического обжига завершали при температуре 1300-1400 °С с получением ванадиевого чугуна.

Предлагаемый способ предусматривает создание условий для достаточно полного восстановления железа и науглероживание его при плавлении с последующей коагуляцией и получением ванадиевого чугуна. Однако необходимые и известные условия металлизации при выплавке чугуна эффективно не могут быть применены из-за повышенного содержания в титаномагнетитовых концентратах тугоплавких шлакообразующих компонентов, таких как TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 . При полной металлизации науглероживания шлаковая фаза становится тугоплавкой, поэтому в предлагаемом способе для приведения шлаковой фазы в вязкопластическое состояние в исходную шихту добавляют в качестве флюса фторид натрия в количестве 3-5 % от массы шихты. Это обеспечивает качественное разделение металлической и шлаковой фракций.

Кроме того, так как в шлаковой фазе остается невосстановленное железо в количестве 7-10 мас. %, это способствует снижению температуры плавления шлаковой фазы, что создает благоприятные условия для коагуляции восстановленных и науглероженных частиц металлического железа и слияния их с образованием монолитных гранул при 1300-1400 °С [15, с. 2].

Также в работах [16,17] были изучены и определены оптимальные условия восстановительно обжига и перевода железа и ванадия в металлизированную фракцию, а титан концентрировали в некондиционный титановый шлак (немагнитная фракция).

Исследования по твердофазному восстановительному обжигу титаномагнетитовых концентратов м. Масальское проводились с различными восстановителями, таких как антрацит, шубаркульский спецкокс, кальцинированная сода, в интервале температур от 600 до 1400 °С. Затем проведена мокрая магнитная сепарация огарка класса -0,1 мм при напряженности магнитного поля 200 эрстед.

Установлен температурный режим восстановительного обжига: нагрев до 900 °С и выдержка в течении 60 мин., подъем температуры до 1450 °С и выдержка в течении 20 мин.

Определен оптимальный состав шихты для обжига титаномагнетитового концентрата, % 77,2 ТМК; 17,2 антрацита; 4 соды и 1,6 связующего. При этом степень металлизации железа составляет 98%. Оптимальным параметром магнитной сепарации для эффективного разделения фракций является напряженность магнитного поля 200 эрстед. В данных условиях при мокрой магнитной сепарации огарка класса 0,1 мм выход магнитной фракции составил 41,5 %, в котором содержание железа составило 32,4 %, титана – 5,0 %, ванадия – 0,32 %, выход немагнитной фракции составил – 58,5 %, в котором содержание железа – 5,8 %, титана – 6,7 %, ванадия – 0,1 % [17, с. 46].

При твердофазном карботермическом восстановлении масальского титаномагнетитового концентрата и последующей магнитной сепарации огарка можно выделить следующие закономерности:

- с увеличением температуры обжига увеличивается степень металлизации железа;
- добавление соды катализирует процесс восстановления титаномагнетитового концентрата и одновременно увеличивает металлизацию железа;
- ванадий в основном переходит в металлическую фракцию.

1.2.2 Переработка высокотитановых концентратов титаномагнетитовых руд

Сложность переработки титаномагнетитовых руд и концентратов в том, что они являются тугоплавкими и трудновосстановимыми. При переработке таких материалов необходимо создать условия первичного твердофазного восстановления железа, чтобы скорость восстановления оксидов железа опережала скорость образования шлаковой фазы и плавления шихты.

Важным аспектом проблемы представляется также поиск решений по гидрохимическому обогащению шлака до кондиции ($\geq 80\%$ TiO_2), пригодной для хлорирования или же получения пигментного диоксида титана.

Особый интерес представляет месторождение Тымлай с содержанием Fe-30,4; TiO_2 -10%, а после обогащения концентрат содержит Fe-52,4; TiO_2 -16,06%.

При восстановительно-металлизирующем обжиге оксид титана частично восстанавливается с образованием низших оксидов. При этом происходит образование титанового шлака. Низшие оксиды титана хорошо растворяют ильменит, что затрудняет восстановление остаточных количеств железа. Кроме того, низшие оксиды титана весьма тугоплавки, шлаки с большим содержанием последних характеризуются повышенной температурой плавления. Все это указывает на то, что процессы восстановления титаномагнетитовых концентратов следует проводить так, чтобы разделить процессы восстановления железа и образования шлакового расплава.

Такая задача может быть решена при организации двухстадийного способа получения титановых шлаков. На первой стадии процесса осуществляется

твердофазное восстановление оксидов железа, а на второй – процесс плавки предварительно восстановленного материала с разделением шлака и сплава. Аналогом такой технологии является процесс получения железа ITmk-3, разработанный компанией Kobe Steel, Ltd (Япония), в котором окускованное сырье восстанавливается во вращающейся печи, а затем корольки металла отделяются от шлака на грохоте. Недостатком способа ITmk-3 является применение известкового и силикатного флюсов с образованием тугоплавких шлаков, затрудняющих коагуляцию железа и обедняющих шлак по титану.

Ввиду трудновосстановимости и тугоплавкости, высокотитанистые титаномагнетиты не могут проплавляться в доменных печах, а прямая их электротермическая восстановительная плавка связана с неустойчивостью процесса, вскипанием расплава, плохим разделением чугуна от шлака и т.д. Неустойчивость и вскипание расплава является следствием интенсивного восстановления FeO в жидкой фазе с выделением большого количества газа CO, который вспучивает вязкие титаносодержащие шлаки. Необходимые условия получения стабильных шлаков можно создать только при контролируемом периоде восстановления, протекающем на твердой стадии до развития процесса шлакообразования.

В частности, в шихту восстановления добавляют соду [18], являющуюся одновременно катализатором восстановления и флюсом, снижающим вязкость шлака. Введение в шихту оксида натрия приводит к образованию легкоплавких титанатов натрия (Na_2TiO_3 с $t_{\text{плав}} 1030^\circ\text{C}$; $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ - 985°C ; $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ - 1128°C). Изучено влияние добавок соды (1,5-2,5%) на фазовые превращения при твердофазном восстановлении бедного (3% TiO_2) титаномагнетитового концентрата водородом в интервале температур $700\text{-}1200^\circ\text{C}$ [19]. Показано, что на завершающей стадии процесса (т.е. при 1200°C) Na_2O расходуется главным образом на связывание SiO_2 в алюмосиликаты с вытеснением из силикатной фазы FeO, MgO, CaO, что приводит к ускорению восстановления железа, а избыток Na_2O образует с TiO_2 титанаты натрия. Для повышения восстановимости титаномагнетита рекомендуется концентрат предварительно обжигать до гематита, при этом в качестве флюса и катализатора восстановления замешивать в шихту щелочные добавки [20].

В данной работе [21]. разработана двухстадийная технология восстановительной плавки ТМК с добавками соды, как без окисления, так и с предварительным окислением ТМК до гематита. Определены оптимальные технологические параметры: расход спец. кокса 8% или отношение $\text{C}/\text{Fe}=0,103$; расход Na_2O -3%; температура твердофазного восстановления 1250°C , выдержка 50 мин; температура плавки 1650°C , выдержка - 35 мин. Оба варианта имеют практически равные и высокие показатели: выход чугуна от ТМК ~55%, выход шлака 23,3-25,8%, содержание в безуглеродистом шлаке, % вес: Fe=1,0-1,6; $\text{TiO}_2=62,7\text{-}61,9$; Na_2O -5,85. Выход TiO_2 в шлак 89,6-94,1%, степень возгонки Na_2O -56,5% в первом и 51,9% во втором. Чугун содержит, %: 5,51 C; 0,36 Ti; 0,35 Mn; 0,04 Si; 0,23V. Выход ванадия в чугун 53,0%.

1.3 Комбинированные технологии получения диоксида титана

1.3.1 Переработка титановых шлаков сульфатным методом

Титановый шлак или ильменитовый концентрат служат сырьем в сульфатной технологии получения диоксида титана, которая была внедрена в промышленность в 1931 г для получения анатаза, а в 1941 г – рутила [22].

В этом способе руда, содержащая титан, растворяется в серной кислоте, образуя растворы сульфатов титана, железа и других металлов. Затем, в результате ряда химических реакций, включающих в себя химическое восстановление, очистку, осаждение, промывание и кальцинацию, образовывается базовый диоксид титана с необходимым размером частиц. Кристалльное строение (анатазная или рутильная форма) контролируется в процессе ядрообразования и кальцинации [23].

Технология производства диоксида титана этим методом основана на обработке ильменита (природная смесь различных оксидов, в основном четырехвалентного Ti и трехвалентного Fe) серной кислотой.

Для сульфатной технологии необходимы малоизмененные ильмениты, где содержание окисного железа в минерале меньше или равно содержанию закисного железа (в противном случае концентраты не будут растворяться в серной кислоте). Таким требованиям отвечают ильменитовые концентраты, полученные из коренных месторождений или концентраты из россыпей ближнего сноса. По сульфатной технологии железо, содержащееся в ильменитовых концентратах, не используется, а значительные по объему отходы серноокислого железа требуют утилизации или захоронения.

На первой стадии процесса ильменит измельчают, высушивают, а затем разлагают концентрированной серной кислотой. При этом степень разложения концентрата составляет 96-97%.

В результате получают смесь сульфата титана и сульфатов железа (II) и (III), которую охлаждают и разбавляют водой до определенной концентрации. Затем металлическим железом восстанавливают в растворе титанилсульфата трехвалентное железо до двухвалентного. Полученный раствор отстаивают и подают на черную фильтрацию. В отфильтрованном растворе при охлаждении выкристаллизовывают железный купорос и отделяют его от маточного раствора на центрифугах. Побочный продукт производства (семиводный железный купорос) прокаливают до получения одноводного ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и измельчают, а раствор титанилсульфата упаривают до стандартной концентрации и отправляют на следующую стадию процесса – гидролиз.

Гидролиз раствора сульфатных солей титана проводят методом введения зародышей (их готовят, осаждая $\text{Ti}(\text{OH})_4$ из растворов сульфата титана гидроксидом натрия). В процессе гидролиза выделяются аморфные хлопья гидрата диоксида титана, обладающие высокой адсорбционной способностью, особенно по отношению к солям Fe^{3+} , именно по этой причине на предыдущей стадии трех валентное железо восстанавливается до двухвалентного. Процесс протекает по суммарному уравнению:



При этом образуется большое количество (в пересчете на моногидрат ~2 т на 1 т TiO_2) разбавленной 20-22%-ной гидролизной серной кислоты, загрязненной сульфатом железа, 1-2% титанилсульфата и несколькими процентами других сульфатов. Эта кислота также является отходом производства. Возможное направление утилизации гидролизной кислоты – упаривание до концентрации 55% с последующим ее использованием для производства суперфосфата.

Варьируя условия проведения гидролиза (концентрацию, длительность стадий, количество зародышей, кислотность и т. п.) можно добиться выхода частиц гидролизата с заданными свойствами, в зависимости от предполагаемого применения. При гидролизе в осадок выделяется до 95-96% титана, причем образующаяся метатитановая кислота сорбирует значительное количество SO_3 .

На завершающей стадии процесса метатитановую кислоту подвергают фильтрации в две стадии, на которых осуществляется ее отмывка от хромофорных примесей и отбеливание. После добавления необходимых компонентов пасту гидрата диоксида титана прокаливают во вращающихся барабанных прокалочных печах длиной 40-60 м, в результате чего из нее удаляется вначале вода (при 200-300°C), затем SO_3 (при 500-800°C) и при 850-900°C получается нейтральный (pH=7) продукт – диоксид титана.

На этом этапе, варьируя температуру сушки и используя добавки (такие, как оксид цинка, хлорид титана) и другие методы, можно провести рутилизацию (то есть перестройку оксида титана в рутильную модификацию). Прокаленный продукт измельчается в две стадии и передается на поверхностную обработку, которую ведут определенными химическими веществами для придания пигменту диоксида титана определенных потребительских свойств. Обработанный пигмент диоксида титана сушат и передают на микроизмельчение, после чего упаковывают и отправляют на склад.

Примерный расход основных материалов на производство 1 т диоксида титана из ильменитовых концентратов серноокислотным методом составляет: ильменитового концентрата, содержащего 42% TiO_2 – 3,1 т; серной кислоты (моногидрат) – 4-4,5 т; железной стружки – 0,24 т. [24,26]. Принципиальная схема получения TiO_2 сульфатным способом представлена на рисунке 2.

Следует отметить, что источником получения TiO_2 сульфатным методом могут служить также получаемые при рудовосстановительной плавке ильменитовых концентратов титановые шлаки. На шлаках (70% TiO_2), в частности, работает завод в Канаде (провинция Квебек, близ Сореля).

При получении диоксида титана из шлаков серноокислотным методом растворы после выщелачивания сульфата титана, содержащие 190 г/л TiO_2 и малое количество железа, гидролизуются легче, чем при переработке ильменитовых концентратов. Получаемая гидролизная кислота содержит ~9 г/л железа, что облегчает ее регенерацию (рисунок 2).

Основные преимущества данной технологии заключаются в низких капиталозатратах и гибкости в сырьевом материале. А недостатками являются большие энергозатраты, различное качество получаемого пигмента, большое количество труднореализуемых отходов, так, при переработке ильменита по сульфатной схеме на тонну диоксида титана образуется большое количество разбавленной 20-22%-ной гидролизной серной кислоты (в пересчете на моногидрат ~2 т на 1 т TiO_2), загрязненной 2-3 т сульфатом железа, 1-2% титанилсульфата и несколькими процентами других сульфатов.

Несмотря на недостатки по сульфатной технологии получают около 40% всего пигмента в мире.

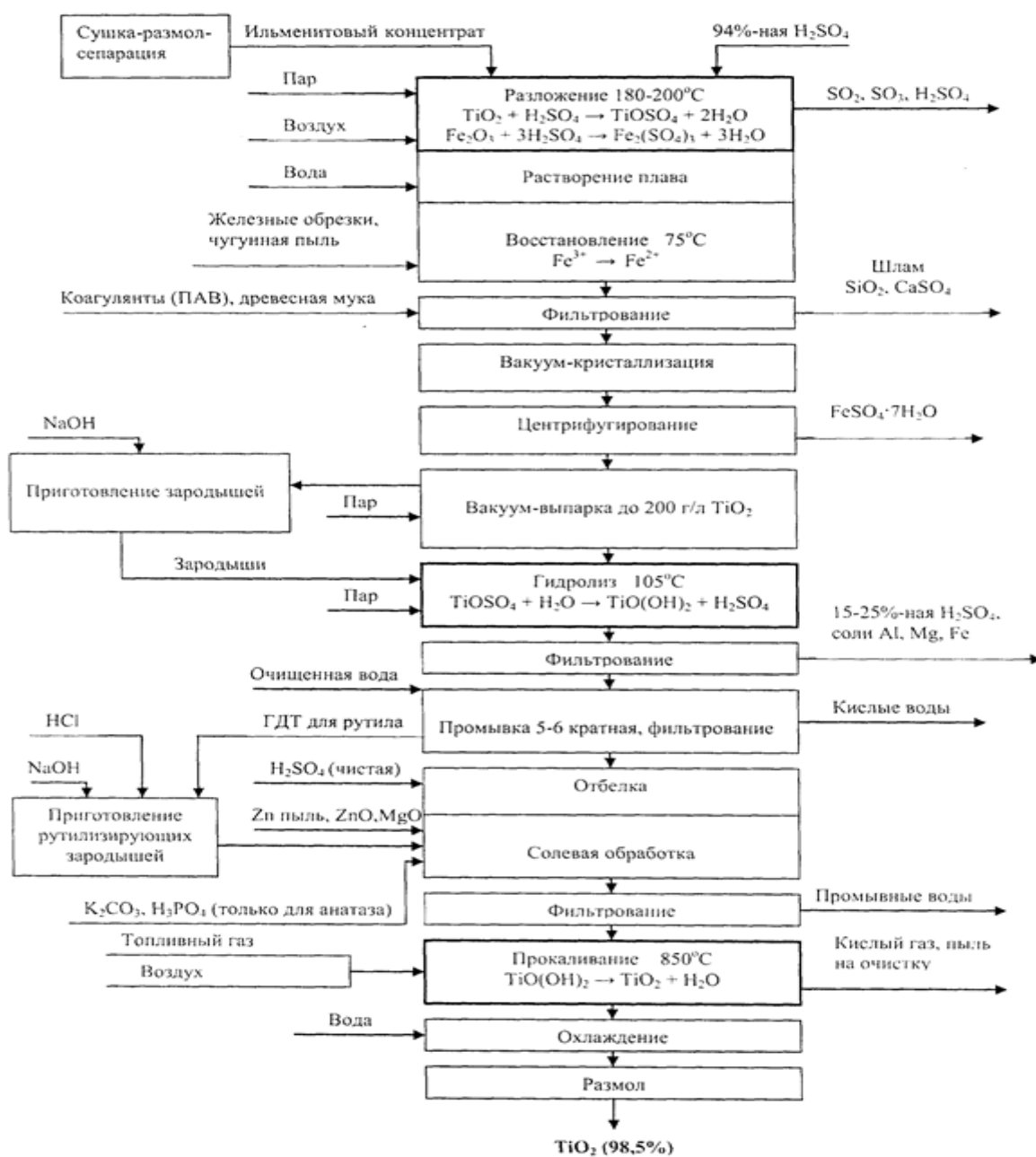


Рисунок 2 – Принципиальная схема переработки титановых концентратов сульфатным методом

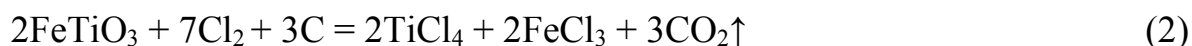
1.3.2 Переработка титановых шлаков хлорным методом

Хлорный способ получения диоксида титана разработан фирмой DuPont; опытная установка была введена в действие в 1948 г, а в 1958 г хлорная технология была внедрена в промышленном масштабе.

Технология заключается в том, что природный или синтетический рутил, вступая в реакцию с углеродом (кокс, нефтяной кокс и т.п.) и хлор-газом при высокой температуре, образует пары тетрахлорида титана, который после очистки окисляется кислородом при 1300-1800°C до диоксида титана [25].

Поскольку тетрахлорид титана служит промежуточным продуктом и при получении металлического титана, производство диоксида титана хлорным способом примыкает к металлургии титана (рисунок 3).

При получении TiO_2 хлорным способом титаносодержащая руда вступает в реакцию с газообразным хлором при пониженном давлении, в результате чего образуется тетрахлорид титана $TiCl_4$ и примеси хлоридов металлов, которые затем удаляются.



Затем из тетрахлорида титана можно получить TiO_2 одним из следующих способов:

- гидролиз водных растворов тетрахлорида титана (с последующей термообработкой осадка);
- парофазный гидролиз тетрахлорида титана (основан на взаимодействии паров тетрахлорида титана с парами воды). Процесс обычно ведётся при температуре 900-1000°C;
- термообработка тетрахлорида (сжигание в токе кислорода). Промышленные методы производства титановых пигментов гидролизом еще не разработаны. Общий их недостаток – неудовлетворительное решение проблемы использования образующихся при гидролизе соляной кислоты или хлористого водорода, которые не удается вернуть для повторного использования в производстве диоксида титана.

Сжигание тетрахлорида титана кислородом протекает по реакции:



Выделяющийся хлор может быть возвращен в производство для получения тетрахлорида титана, поэтому именно метод сжигания применяют в промышленности.

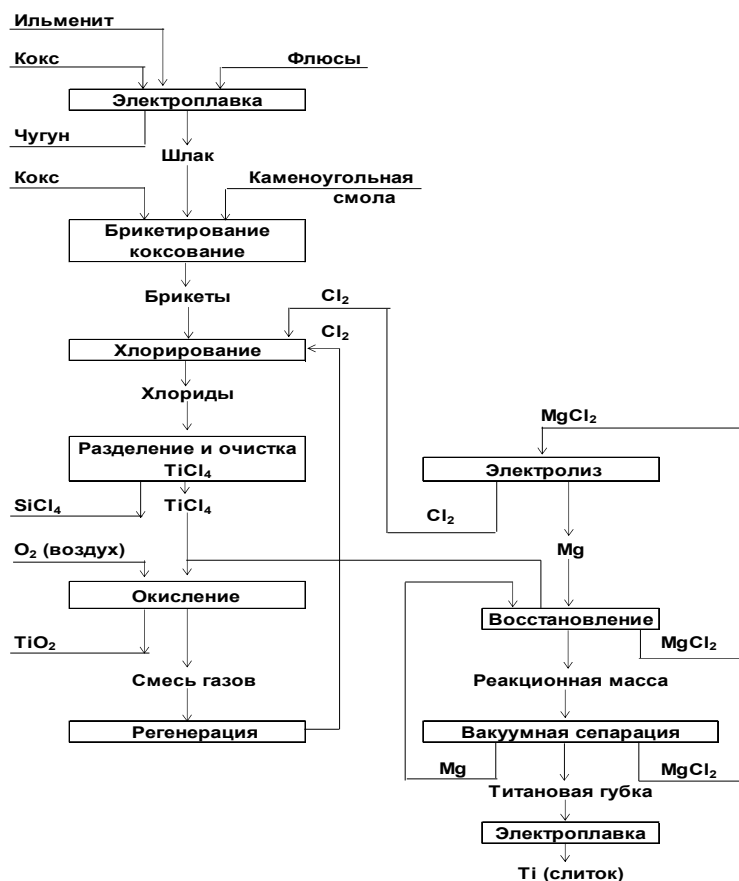


Рисунок 3 – Принципиальная схема переработки титановых концентратов хлорным методом

Этап окисления в хлорном способе позволяет лучше контролировать кривую распределения частиц и кристаллическое строение. В результате получается диоксид титана с высокой укрупнительной способностью и разбеливающей способностью.

При сжигании необходимо поддерживать температуру на постоянном уровне с целью получения частиц одинакового размера, а также регулировать период времени, на протяжении которого образовавшиеся частицы пребывают под термическим воздействием. Именно условия сгорания и определяют структурную модификацию получаемого диоксида титана. Часто таким методом получают продукт, непригодный для производства лакокрасочных товаров, поскольку он содержит больше, чем 0,5% хлора. Поэтому процесс проводят на горелках специальной конструкции, обеспечивающих поддержание температуры реакции в заданных пределах и выдерживание продуктов сгорания в течение определенного времени.

Для получения монодисперсного продукта пребывание диоксида титана в зоне высоких температур не должно превышать 0,01-5 с. В зависимости от условий сжигания $TiCl_4$ диоксид титана имеет структуру рутила или анатаза. Смешение исходных реагентов при $400^{\circ}C$ приводит к образованию анатаза с размером частиц 0,5-1 мкм. Предварительное нагревание их до $1000^{\circ}C$ при сжигании дает продукт, содержащий до 60 % рутила.

Сжигание тетрахлорида титана с примесью тетрахлорида кремния (0,5-4%) приводит к уменьшению размеров частиц диоксида титана. Тетрахлорид кремния способствует также снижению так называемой фотоактивности диоксида титана. Добавка к продуктам сжигания еще и хлорида алюминия (1-5%) ускоряет переход анатаза в рутил. Доля рутила в готовом продукте зависит от концентрации зародышевых кристаллов, возникающих на первой стадии реакции.

Титановые пигменты, получаемые при сжигании тетрахлорида титана, содержат до 0,6% адсорбированного хлора. Водная суспензия такого продукта имеет $pH > 7$, и он не пригоден для приготовления красок. Десорбцию хлора из пигмента осуществляют прокаливанием его при 300-900°C, содержание примеси хлора при этом понижается до 0,1%. Такой продукт имеет pH водной вытяжки 5-6,8 и пригоден для изготовления красок и эмалей, но нуждается в поверхностной обработке соединениями кремния и алюминия, которая при различных комбинациях компонентов позволяет достичь оптимальных свойств для каждого конкретного применения готового продукта [27-30].

По сравнению с сульфатным, хлорный способ является более экологически чистым и совершенным благодаря возможности осуществлять процесс в непрерывном режиме, что предполагает полную автоматизацию производства. Однако он избирателен к сырью, а в связи с использованием хлора и высоких температур требует применения коррозионностойкого оборудования. В обоих способах промежуточный продукт представляет собой кластеры кристаллов диоксида титана, которые затем должны быть разделены для придания оптимальных оптических свойств. Для модификации диоксида титана существует несколько методов, включающих поверхностную обработку оксидами кремния и алюминия.

Проблемы экологического характера, такие как: нерешенный вопрос использования соединения хлора и водорода при выработке диоксида хлоридным способом, большое количество твердых отходов при переработке руд с низким содержанием титана, загрязнение сточных вод и необходимость их очистки, являются важным фактором, который несколько тормозит развитие рынка диоксида титана. Охрана окружающей среды в развитых странах является доминирующим фактором развития производства диоксида титана тем или иным методом.

По оценке экспертов, в себестоимости производства диоксида титана с использованием сырья с высоким содержанием TiO_2 стоимость этого сырья составляет: в хлоридном способе – 43%, в сульфатном – 28%. При использовании сырья с низким содержанием TiO_2 , аналогичные показатели составляют, соответственно, 20 и 14%.

1.3.3 Процесс Leeds

В начале 2009 г. исследователи из университета Leeds (Великобритания) разработали новый экологически чистый, менее продолжительный и более дешевый процесс получения пигментного TiO_2 .

Новый процесс состоит из трёх основных стадий:

1. Обжиг комплексной руды минералов на воздухе при температуре 800-900°C в присутствии щелочи с целью изменения их химической структуры.

2. Обработка потоком тёплой воды с последующим выщелачиванием примесей кислотой и получением побочных продуктов промышленного применения.

3. Остаток после прокаливания подвергается действию хлора, которого требуется в 20 раз меньше по сравнению с объемами, необходимыми обычно в промышленных условиях.

Процесс Leeds обеспечивает выход пигментного TiO_2 порядка 97% (сейчас в среднем по отрасли этот показатель составляет 85%). Увеличение выхода готового продукта позволит компаниям существенно сократить производственные расходы, а также затраты на утилизацию отходов. В ходе процесса также утилизируются избыточное тепло и диоксид углерода. Диоксид углерода используется для регенерации щелочи. По словам разработчиков данного метода, технология может быть усовершенствована с доведением выхода TiO_2 до 99%. При этом процесс может использоваться для выделения TiO_2 из руд с различной степенью обогащения.

Теперь специалисты Leeds в промышленном партнерстве с компанией Millennium Inorganic Chemicals дорабатывают технологию до коммерческого использования.

В настоящее время мировые мощности по производству диоксида титана хлорным способом превышают мощности сульфатного способа и продолжают расти. В СНГ около 97% всего объема диоксида титана выпускается сульфатным способом с последующим гидролизом и прокалкой (ОАО "Сумыхимпром" и ЗАО "Крымский Титан", Украина). Парофазный гидролиз тетрахлорида титана используется на ОАО "Соликамский магниевый завод" (Россия, Соликамск, Пермский край), и применялся до недавнего времени на "АВИСМА" (филиал ОАО "Корпорация ВСМПО-АВИСМА", Березники, Пермский край). В ОАО "Химпром" (Волгоград) использовался способ переработки (сжигания) тетрахлорида титана плазмохимическим способом [31,32].

Преимущества хлорного способа производства пигмента перед сульфатным заключается в значительно меньшем количестве отходов, подлежащих обезвреживанию, несколько более высоком качестве продукта, а также меньших удельных капиталовложениях, составляющих 60-75% от вложений в сернокислотный способ.

Несмотря на то, что для хлорного способа применяется более дорогое сырье – рутил, стоимость 1 кг пигментного диоксида титана, полученного хлорным способом, в конечном счете, меньше, чем по сульфатной технологии.

Поскольку в хлорной технологии предъявляются высокие требования к исходному титановому сырью, лимитирующие содержание примесей, в последние годы в качестве альтернативы разрабатываются гидрометаллургические способы получения пигментного диоксида титана. Многие из них заключаются в кислотном выщелачивании обогащенного по титану сырья.

1.3.4. Переработка титановых шлаков солянокислотной технологией

Выщелачивание соляной кислотой является одним из наиболее часто используемых хорошо зарекомендовавших себя методом модернизации титаносодержащего сырья [33-35].

В работе [36] предлагается способ извлечения железа, титана, ванадия и хрома из высокохромированных ванадиевых титаномагнетитовых концентратов. Этот процесс включает в себя несколько этапов: частичное восстановление концентратов, магнитное разделение, выщелачивание соляной кислотой титаносодержащих хвостов и щелочная обработка кеков выщелачивания HCl. При частичном восстановлении ванадий и хром преимущественно концентрируются в титановых хвостах. Затем проводят магнитную сепарацию для отделения железосодержащего концентрата с общим содержанием железа 94,57%. При кислотной обработке в раствор было извлечено 90,8% ванадия, 93,4% хрома, при этом потери титана составили менее 0,3%. Затем при щелочной обработке извлекали в раствор до 96,3% кремния и получали богатый титаном шлак с чистотой 93,39%. Общий объем извлечения железа, титана, ванадия и хрома в экспериментальных условиях составил 88,3%, 93,7%, 81,7% и 84,4% соответственно.

Эксперименты с частичным восстановлением проводились в температурно-контролируемой муфельной печи ($\pm 5^\circ\text{C}$). 120 г концентрата титаномагнетита сначала смешивали с пылевым углем и небольшим количеством Na_2CO_3 . Присутствие Na_2CO_3 облегчает реакцию газификации углерода и индуцирует рост частиц металлического железа [37]. Смесь помещали в герметичный тигель из карбида кремния, и тигель затем нагревали до заданных температур в муфельной печи. После завершения восстановительных экспериментов восстановленные образцы сразу охлаждали водой, чтобы избежать повторного окисления, а затем полученный полупродукт измельчали в течение 30 мин. Потом измельченные образцы разделяли магнитным сепаратором. Полученный титановый концентрат достаточно хорошо сконцентрировал в себе ванадий и хром.

Эксперименты по выщелачиванию проводили в автоклаве. Титановый концентрат сначала разбавляли раствором соляной кислоты при определенных соотношениях Т:Ж. В автоклаве поддерживали температуру в течение определенного времени, и затем быстро охлаждали. Суспензию фильтровали и кек после выщелачивания промывали дистиллированной водой. Затем выщелачивали разбавленным раствором NaOH-174,6 г/л, Т:Ж 1:3 при 80°C в течение 1 часа. Суспензию фильтровали и остаток промывали, а затем сушили при 110°C после чего полученный полупродукт прокаливали при 750°C в течение 2 ч, при этом образовался богатый титаном шлак. По данным [38] при выщелачивании титанового концентрата соляной кислотой кремний находится в форме аморфного гидратированного диоксида кремния, который легко растворяется в щелочном растворе гидроксида натрия [39].

По сравнению с существующими технологиями новый метод обладает несколькими преимуществами:

(а) альтернативный процесс с более высоким извлечением железа, титана, ванадия и хрома;

(б) ванадий и хром контролируются так, что они концентрируются в титановом концентрате путем частичного восстановления, тем самым избегая процесса плавления, конвертирования и прокаливания, которые проводятся при высоких температурах;

(в) в некоторой степени представляется более экологичным, поскольку ванадий и хром в восстановленных образцах существуют в формах $V_3 +$ и $Cr_3 +$, тогда как после простой щелочной обработки, эти металлы показывают себя как $V_4 +$ и $Cr_3 +$ из-за присутствия $Fe_2 +$ и небольшого количества $Fe_3 +$ и их соответствующих окислительно-восстановительных потенциалов (Fujishima et al., 1995).

Полученный богатый титаном шлак содержит 93,39% TiO_2 , 0,27% CaO и 1,62% MgO , что отвечает основным требованиям процесса хлорирования. Однако количество цветных металлов (V_2O_5 и Cr_2O_3) с содержанием 0,54% считается слишком высоким для процесса хлорирования и не удовлетворяет качеству пигментного диоксида титана.

Предложен способ [40,41] обогащения титанового шлака, полученного после электроплавки при 1500-1600°C или восстановительного обжига при 900-1000°C с последующим отделением железа, с составом, масс. %: TiO_2 35-40; $Fe_{общ}$ 5-15; SiO_2 5-15; MgO 2-12; MnO 1-5; CaO 2-10; Al_2O_3 5-15; Cr_2O_3 0,5-5, заключающийся в том, что шлак подвергают обработке соляной кислотой с концентрацией 12-18% при $T:Ж=1:8\div 10$ (при общем двухкратном избытке по стехиометрии) с последующей обработкой твердого продукта после промывки 3-5% раствором гидроксида натрия при $T:Ж=1:4\div 6$. Оптимальные условия выщелачивания по времени 2 ч и температуре 106-110°C. Полученный в результате продукт представляет собой гидратированный диоксид титана $TiO_2 \cdot nH_2O$ рентгеноаморфной структуры. Для перевода в рутильную форму его прокаливают при 800-900°C.

1.3.5 Карботермическая схема переработки

Технологическая схема переработки с использованием карботермического воздействия на оксидные минеральные смеси является высокоэффективным способом термохимической переработки оксидного сырья и альтернативна хлорному или сульфатному способу [42-44]. Она позволяет достичь эффективного разделения титановых и кремниевых компонентов.

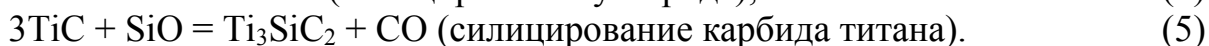
Показано, что при этом появляется возможность регулировать состав и, следовательно, ряд техничеки важных свойств получаемых продуктов. Из наиболее важных результатов вакуумной карботермической обработки лейкоксенового 50%-ного концентрата следует выделить получение наноламинатных материалов на основе карбидосилицидной фазы Ti_3SiC_2 [42,45-47].

Карботермическое восстановление оксидных компонентов ЛК активированным углем проводилось при температурах до 1800 К в диапазоне

давлений газовой среды от глубокого вакуума (10⁻³ Па) до атмосферного давления (105 Па).

Исходный состав лейкоксенового концентрата %: SiO₂ 46-52, TiO₂ 45-50, Al₂O₃ 2-4, Fe₂O₃ 1-3;

Показано, что карботермический процесс позволяет целенаправленно формировать фазы субмикронного β-SiC и наноламинатного Ti₃SiC₂ в результате протекания двух конкурирующих реакций:



Силицирующим агентом в обоих случаях является газообразный SiO. На начальных и промежуточных стадиях карботермического процесса SiO генерируется в результате восстановления диоксида кремния углеродом и низшими оксидами титана. Возможность такого рода взаимодействий в условиях карботермического процесса подтверждена термодинамическими расчётами и в экспериментах с модельными системами, которые выполнялись в работах ранее [48,49].

Основные реакции газификации кремния с образованием SiO приведены ниже:



На заключительных стадиях карботермического процесса, когда конверсия кремния из оксидной формы в карбидную практически полностью завершена, источником SiO выступает карбид кремния SiC, который может восстанавливать оксиды титана по реакциям:



Наличие свободного углерода в реакционной смеси, а также повышенное содержание CO в газовой фазе подавляют силицирование карбида титана (реакция 5), что приводит к смещению карботермического процесса в сторону образования преимущественно субмикронного β-SiC. Тем самым исходная концентрация углерода и режим удаления газообразных продуктов (SiO и CO) из зоны реакции являются ключевыми факторами, позволяющими регулировать конечный состав продуктов.

В результате показано, что в ходе карботермической переработки ЛК при давлениях газовой среды ниже атмосферного и при концентрации активированного угля в исходной шихте от 11 до 17 мас.% обеспечивается глубокое разделение титан- и кремнийсодержащих компонентов лейкоксенового сырья.

Состав полученного продукта после карботермической обработки лейкоксенового концентрата %: SiO_2 0,4-3,6, TiO_2 55,0-95,4, Al_2O_3 0,1-3,6, Fe_2O_3 1,2-4,6;

Недостаток этого способа состоит в том, что технология требует больших температур, следовательно, больше расходуется электроэнергии. Требуется дополнительных процессов доочистки диоксида титана от примесей кремния, железа и др. элементов. При полученных данных есть большие расхождения результатов анализа по диоксиду титана и кремния.

1.3.6 Азотнокислотное вскрытие титановых шлаков

Согласно данным работы [51] шлак измельчали до размера частиц менее 50 мкм, подвергали магнитной сепарации для удаления металлических включений и обрабатывали 30%-ным раствором азотной кислоты при температуре 95°C, Т:Ж=1:5,5 в течение 1 часа. Образовавшуюся пульпу фильтровали и отделяли кек, содержащий гидратированные диоксиды титана и кремния.

Полученный после выщелачивания кек на основе диоксида титана и кремния трехкратно обрабатывали в 5 % растворе NaOH при температуре 95°C, Т:Ж=1:5 в течение 1 часа. Для очистки от примеси натрия кек дополнительно обрабатывали 5 % раствором азотной кислоты. При этом извлечение SiO_2 из кека составило 97%, а потери TiO_2 при фильтрации пульпы – 2%. В результате получили титановый концентрат состава, масс. %: TiO_2 85,4; SiO_2 7,82; Al_2O_3 2,04; MgO 0,40; Fe_2O_3 2,16; Na_2O 0,24.

1.3.7 Переработка титановых шлаков методом автоклавного вскрытия

В работе [52] титановый шлак состава, масс. %: 92,5 TiO_2 ; $\text{Fe}_{\text{общ}}$ 0,90; MnO 2,82; Al_2O_3 2,17; CaO 0,84; SiO_2 0,64; MgO 0,41 обрабатывали в автоклаве раствором гидроксида натрия концентрацией 10 моль·кг⁻¹ H_2O при массовом соотношении Т:Ж=1:4 и температуре 220°C в течение 4 ч. Пульпу охлаждали, фильтровали, промывали и сушили при температуре 80°C. Полученный полупродукт на основе $\text{Na}_4\text{Ti}_3\text{O}_8$ выщелачивали в растворе соляной кислоты при pH 0,2 и Т:Ж=1:5, отстаивали в течение 5 ч и отделяли от кислого раствора. В результате получили диоксид титана с содержанием 98,4-99,4 % TiO_2 .

1.3.8 Процесс каустического выщелачивания

Предложена технология переработки шлаков, содержащих 8-17% TiO_2 [53], с получением продуктов, удовлетворяющих по содержанию титана требованиям для получения пигментного диоксида титана и металлического титана. Она включает в себя два направления. Для получения аносовитового концентрата, используемого при производстве пигмента серноокислотным способом, титановый шлак при охлаждении в течение четырех часов выдерживается при температуре 1300°C с добавкой модификатора. После дробления и измельчения обогащается гравитацией или флотацией аносовита, шламы выщелачиваются серной кислотой и щелочью. Для получения

металлического титана по хлорной технологии шлак дополнительно окисляется в расплаве, либо при отжиге с модификатором, затем, после дробления и измельчения, выделяется рутиловый концентрат.

Предложен новый процесс получения диоксида титана из титанового шлака путем разложения гидроксидом натрия или калия [54-56]. Ильменит разлагают в концентрированном растворе КОН или NaOH в атмосферном давлении и получают промежуточный продукт с высоким содержанием титана и низким содержанием железа.

Разложение ильменита в концентрированном щелочном растворе КОН приводит к образованию титаната калия ($K_4Ti_3O_8$) и оксида железа, который проходит по следующей реакции:



Фазовое преобразование титаната калия осуществлялось путем гидролиза титаната калия в кислом растворе pH 2,0 при 25°C в течении 60 минут.

Для формирования кристаллизационного анатаза TiO_2 полученный гидратированный диоксид титана прокаливали при температуре 400°C. В таких условиях из титанового шлака извлекают приблизительно 95-98% Ti, кроме того, чистота TiO_2 составляет 99,3% (рисунок 4.1).

Аналогичный процесс каустического выщелачивания для получения диоксида титана из титанового шлака встречается и в работах [57,58].

Тонко измельченный титановый шлак (-61+51 мкм) подвергали взаимодействию с 10 М NaOH с соотношением Т:Ж 1:4 при температуре 220°C в течении 4 часов. При этом было достигнуто почти полное растворение TiO_2 в форме $Na_4Ti_3O_8$. Диоксид титана с рутильной структурой получили путем подкисления соляной кислотой при температуре 100 °C, в диапазоне pH 1,2. При этом чистота TiO_2 составила 99%.

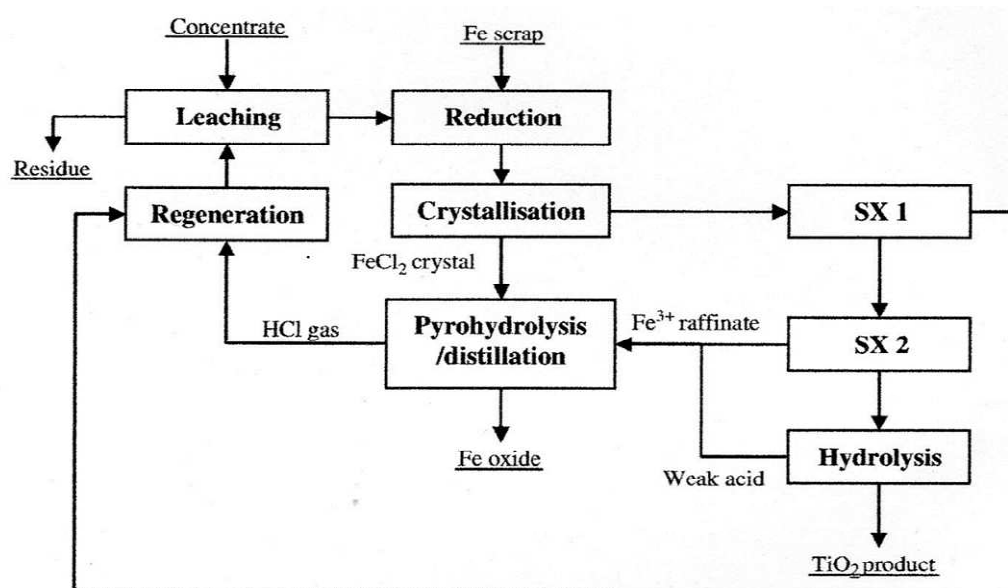


Рисунок 4.1 – Принципиальная технологическая схема получения чистого диоксида титана

По сравнению с другими процессами переработка титановых шлаков, процесс выщелачивания в щелочных растворах проходит в относительно мягких условиях и высокое извлечение получается при относительно низких температурах и атмосферном давлении. Следовательно, потребление энергии этой технологии ниже существующих.

В работе [59] предложен способ обогащения титанового шлака полученный при электроплавке титаномагнетитового концентрата месторождения Тымлай, химического состава, мас. %: TiO_2 52,0; FeO 2,08; SiO_2 15,32; Al_2O_3 8,4; CaO 1,38; MgO 11,8; MnO 0,97; V_2O_5 0,055; Cr_2O_3 0,032; C 4,24. Титановый шлак измельчали до размера частиц 45 мкм. Сплавление титанового шлака с гидроксидом натрия проводили при соотношении $\text{TiO}_2:\text{NaOH} = 1:2$ и температуре 850 °С. Влияние температуры на процесс водного выщелачивания спека проводили в интервале температур 25-75 °С при соотношении Т:Ж=1:3,8.

После отделения основного количества щелочи проведена двукратная промывка осадка при соотношении Т:Ж=1:2.

Повышение содержания диоксида титана в полученном промпродукте возможно за счет извлечения в раствор примесей при обработке кислотой. Влияние концентрации раствора соляной кислотой на степень выщелачивания титанового промпродукта проводили в интервале концентраций 63-187 г/дм³ при Т:Ж=1:5 при температуре 95 °С в течение 1,5 ч. При этом был получен титановый концентрат состава мас. %: TiO_2 85,8; FeO 2,26; SiO_2 7,66; Al_2O_3 0,045; Na_2O 0,033; CaO 0,041; MgO 0,052; влажность 4.

Содержание кремния в титановом шлаке, поступающем на получение титановой губки не должно превышать 3,5%. В связи с этим полученный продукт на основе диоксида титана необходимо было очистить от кремния. После чего были проведены исследования по влиянию продолжительности процесса обескремнивания рутилового концентрата и получению диоксида титана повышенной частоты. При этом воздействие щелочи происходило при температуре выше 90 °С и за первый час щелочной обработки кремний практически полностью переходит в раствор. В результате проведенных исследований определены оптимальные условия обескремнивания рутилового концентрата: соотношение Т:Ж=1:6, концентрация раствора гидроксида натрия 14-15 г/дм³, температура ведения процесса 90-95 °С, продолжительность 1,5-2,0 ч.

В оптимальных условия получен кондиционный рутиловый концентрат состава мас. %: TiO_2 91-92; FeO 2,3-2,5; SiO_2 1,7-2,0; Al_2O_3 0,008-0,01; CaO 0,06-0,08; MgO 0,07-0,08; Cr_2O_3 0,04-0,06; влажность 4, при этом диоксид титана, по данным рентгенофазового анализа, представлен монофазой рутила [59, с. 26].

1.3.9 Способы переработки титанового шлака методом предварительного обжига и дальнейшим его выщелачиванием различными реагентами

Другие исследования основаны на обжиге низкотитанового шлака с различными щелочными реагентами.

Обжиг – это один из общепринятых металлургических процессов, используемых для разделения металлов при переработке рудного сырья или промежуточных продуктов, таких как титановый шлак. Широко применяется щелочной обжиг. Роль щелочного обжига двойная: во-первых, химически отделить диоксид титана от соединений кремния и других примесей; во-вторых, во время щелочного обжига образуются растворимые натриевые соли металлов, которые можно удалить в последующих этапах водного выщелачивания. Примеси элементов, таких как алюминий и кремний образуют легкорастворимые соединения, которые вымываются, тогда как железо, магний и кальций образуют нерастворимые соединения, которые удаляются кислотным выщелачиванием

При спекании титанового шлака с гидроксидом натрия титан, кремний, ванадий и алюминий образуют титанаты, ванадаты, силикаты, алюминаты, которые растворяются в воде, а титан остается в осадке, который растворяется в серной или соляной кислоте с дальнейшим выделением титановой кислоты. Полученный продукт переводят в белый пигмент диоксида титана путем прокаливания [60,61].

Разработана новая технология промышленного получения высококачественного пигментного диоксида титана [62], состава, масс. %: TiO_2 78,5; $\text{Fe}_{\text{общ}}$ 7,73; Al_2O_3 2,36; CaO 0,66; MgO 5,57; MnO 0,30; SiO_2 2,75; Cr_2O_3 0,21, включающая щелочной обжиг, выщелачивание раствором соляной кислоты с концентрацией 2 моль/дм³ при соотношении Т:Ж=1:10 и температуре 50°C в течение 1 ч, с последующей экстракцией аминными экстрагентами, для очистки титаносодержащего раствора от примесей железа, гидролиз и прокаливание титановой кислоты с получением пигментного диоксида титана.

Наиболее интересным представляется технология получения пигментного диоксида титана из шлаков от переработки титаномагнетитового концентрата [63,64]. Согласно технологической схеме (рисунок 4.2) титановый шлак разлагается в щелочном плаве гидроксида натрия с образованием титаната, силиката и алюмината натрия при температуре 500°C, продолжительности 60 мин, соотношении щелочь: шлак=1:1.

Полученный спек выщелачивают водой при температуре 50°C, соотношении Т:Ж=1:5, в течение 20 мин. В раствор переходят ванадий, частично алюминий, кремний и марганец. Полученный раствор возвращается на обжиг шлака после очистки от примесей и концентрирования. Промытый титаносодержащий осадок растворяют в 20% растворе серной кислоты для получения раствора октосульфата титана.

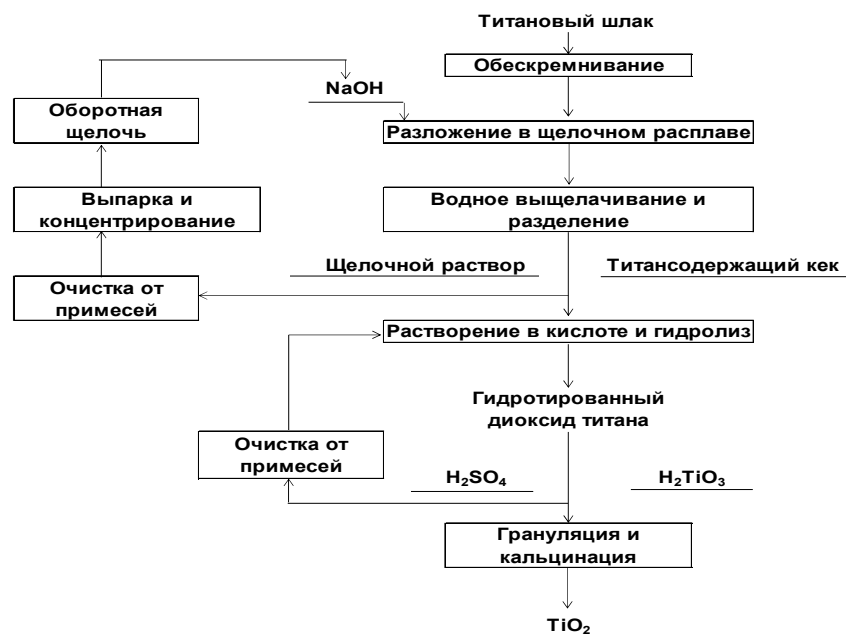


Рисунок 4.2 – Принципиальная технологическая схема получения чистого диоксида титана

После очистки сульфатный раствор термически гидролизуют и осаждают титановую кислоту H_2TiO_3 , которая промывается до удаления основных примесей. Далее следует прокалка при 800°C с получением пигментного диоксида титана

Предложен способ, основанный на трехстадийной гидрометаллургической переработке продуктов спекания титанового шлака с кальцинированной содой [65]. Шлак, содержащий (%): TiO_2 72,0; $\text{Fe}_{\text{общ}}$ 12,65; SiO_2 0,9; Cr_2O_3 0,32; V_2O_5 0,55 – спекали с содой в массовом соотношении Na_2CO_3 :шлак = 0,55:1 при температуре 850°C в течение 1 ч, затем выщелачивали в воде для удаления солей хрома и ванадия. Полученный кек на основе соединений NaFeTiO_4 , $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ и Na_2TiO_3 обрабатывали на второй стадии кипения в течение 0,5 ч. В результате получили полупродукт, содержащий, %: TiO_2 87,5, $\text{Fe}_{\text{общ}}$ 0,05 и SiO_2 9,25, из которого на третьей стадии выщелачивали диоксид кремния в 2 М растворе NaOH при температуре $60\text{--}70^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. Полученный продукт имел следующий состав (%): TiO_2 97,0, $\text{Fe}_{\text{общ}}$ 0,055 и SiO_2 1,9.

Следует отметить, что массовое соотношение Na_2CO_3 : шлак = 0,55:1 при спекании соответствует 43,8% от стехиометрически необходимого количества соды на превращение компонентов шлака в Na_2TiO_3 , Na_2SiO_3 , NaFeO_2 и $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ и недостаточно для образования силиката натрия, растворимого в воде. Поэтому удаление диоксида кремния из продукта требует дополнительного выщелачивания в растворе NaOH. Кроме того, образующийся на второй стадии выщелачивания в солянокислом растворе гидрогель кремнезема создает значительные трудности при фильтрации и промывке полупродукта.

Предпринята попытка упрощения вышеизложенного способа [66], заключающаяся в том, что титановый шлак, содержащий (%): TiO_2 - 82,3; $\text{Fe}_{\text{общ}}$ - 4,97; SiO_2 - 2,62; Al_2O_3 - 5,89; $\text{Mn}_{\text{общ}}$ - 0,87; CaO - 0,35; MgO - 0,30; Cr_2O_3 - 0,62,

измельчали до размера частиц менее 50 мкм, смешивали с кальцинированной содой, взятой в отношении Na_2CO_3 :шлак, равном (0,98-1,15):1, и спекали при температуре 900°C в течение 1 часа. Полученный спек измельчали и выщелачивали в воде при температуре 80°C в течение 1 часа с получением железо-титансодержащего осадка и раствора, содержащего силикат и хромат натрия. Пульпу фильтровали под вакуумом через воронку Бюхнера. Осадок, содержащий титанат натрия, гидроксид железа и частично гидроксид кремния, обрабатывали солянокислым раствором (20% HCl) при Ж:Т=3:1 в течение 0,5 часа при температуре кипения. Раствор, содержащий хлорид железа, отделяли от осадка, содержащего ортотитановую кислоту (H_4TiO_4) и остаток диоксида кремния. Осадок сушили и прокачивали при температуре 900°C в течение 1 часа с получением концентрата диоксида титана, содержащего (%): TiO_2 - 97,15-97,25; $\text{Fe}_{\text{общ}}$ - 0,70-0,98; SiO_2 - 1,00-1,31; Al_2O_3 - 0,06; $\text{Mn}_{\text{общ}}$ - 0,03; CaO - 0,07-0,10; MgO - 0,07; Na_2O - 0,1-0,28.

Недостаток этого способа состоит в большой длительности процесса, низкой степени извлечения диоксида титана и высоком содержании кремния и железа в конечном продукте.

Выводы по 1 разделу

1. Проведенный анализ научно-технической и патентной литературы показал, что из-за существенного различия химического состава ильменитовых и титаномагнетитовых концентратов различных месторождений содержание примесных компонентов в титановых шлаках колеблется в широких пределах.

2. При разработке способа получения диоксида титана данное обстоятельство обуславливает индивидуальный подход для каждого конкретного шлака.

Цель исследования – разработка технологии получения пигментного диоксида титана из некондиционных титановых шлаков.

Объектом исследований является некондиционный титановый шлак, полученный из титаномагнетитового концентрата месторождения Тымлай.

Предметом исследований является физико-химические исследования фазовых превращений титановых шлаков при спекании и отработка в оптимальных условиях получения пигментного диоксида титана.

Постановка задач по диссертационной работе. Исходя из анализа научной литературы, представленном в 1 разделе данной диссертационной работы, а также в соответствии с общепринятыми методами исследований, поставлены следующие задачи:

- исследование процесса спекания низкотитанового шлака с содой. Физико-химические исследования фазовых превращений компонентов титанового шлака при различных условиях спекания;

- определение оптимальных режимов водного выщелачивания спека. исследование фазовых превращений компонентов спеков при водном выщелачивании;

- очистка маточных растворов водного выщелачивания спеков от хрома и ванадия;

- определение влияния типа кислоты на структуру диоксида титана;
- исследование влияния концентрации кислоты и соотношения Т:Ж на степень очистки гидратированного диоксида титана от примесей;
- определение оптимальной продолжительности кислотного выщелачивания и крупности частиц на степень перехода примесей в раствор;
- очистка гидратированного диоксида титана от кремния;
- получение пигментного диоксида титана.

2 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ НИЗКОТИТАНОВОГО ШЛАКА С СОДОЙ И ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СПЕКА

2.1 Физико-химические исследования состава титанового шлака, полученного из титаномагнетитового концентрата месторождения Тымлай

Титановый шлак получали из титаномагнетитового концентрата месторождения Тымлай, имеющего химический состав, масс. %: Fe_{общ} 53,0; Al₂O₃ 2,3; SiO₂ 5,1; CaO 1,1; MgO 3,5; TiO₂ 16,0; V₂O₅ 0,13; MnO 0,32; Na₂O 0,024; Cr₂O₃ 0,09; C 0,15, который был предоставлен недропользователем этого месторождения ТОО «TENIR LOGISTIC» Согласно условиям, приведенным в работе [67] обжиг и плавка титаномагнетитового концентрата проводились при условиях, расход от массы ТМК: соды 3,0% по Na₂O, кокса 8,0% (соотношение C:Fe=0,1), температура твердофазного восстановления 1250°C с выдержкой 50 мин, температура плавки 1650°C с выдержкой 35 мин [67, стр. 511].

Полученный титановый шлак имел следующий химический состав, масс. TiO₂ 56,82; Fe_{общ} 3,50; SiO₂ 12,53; Al₂O₃ 6,76; MnO 1,09; Cr₂O₃ 0,47; Na₂O 3,76;

Результаты рентгенофазового анализа титанового шлака представлены на рисунке 5 и в таблице 1.

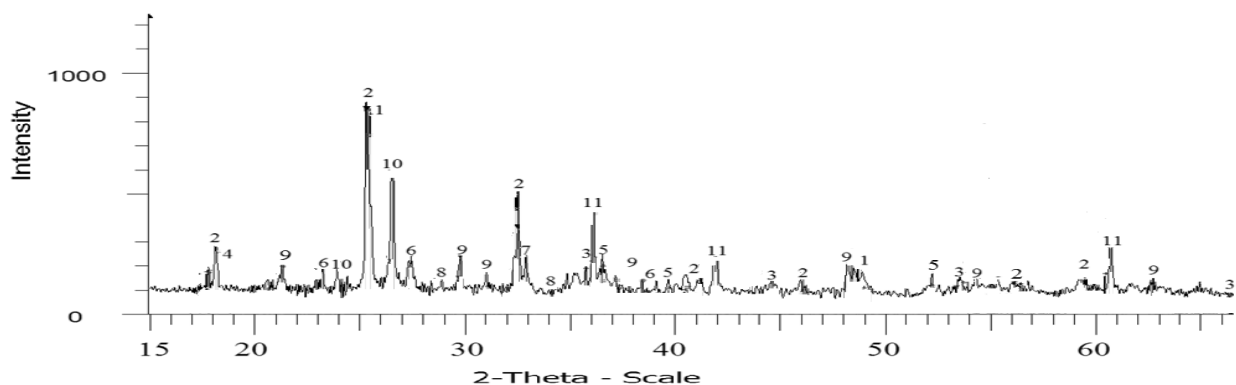


Рисунок 5 – Дифрактограмма титанового шлака

Данные рентгенофазового анализа свидетельствуют о том, что полученный титановый шлак относится к шпинелидно-аносовитному типу.

Шпинельная фаза MgAl₂O₄ образуется в шлаках с содержанием алюминия больше 4% по Al₂O₃.

Аносовит является твердым раствором состава $n[\text{MeO} \cdot 2\text{TiO}_2] \cdot [\text{Me}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2]$, где MeO – FeO, MnO, MgO; Me₂O₃ – Al₂O₃, Cr₂O₃, Ti₂O₃, V₂O₅.

К аносовиту можно отнести фазу, рентгенографически характеризующуюся как система Fe-Mg-Ti-O [68].

Согласно [69, стр.36], наиболее устойчивы к химическому воздействию ферротитанат натрия, содержание которого в полученном титановом шлаке 9,3% (таблица 1).

Таблица 1 - Результаты рентгенофазового анализа титанового шлака (рисунок 5)

Номер фазы на рисунке 5	Компонент	Формула	Содержание, %
	Система железо-магний-титан-кислород	Fe-Mg-Ti-O	
1	Аносовит	$(Mg_{0.75}Ti_{2.25})O_5$	32,7
2	Шпинель	$MgAl_2O_4$	10,5
3	Армалколит	$Fe_{0.5}Mg_{0.5}Ti_2O_5$	9,3
4	Форстерит	$(Mg_{0.903}Fe_{0.097})(Mg_{0.897}Fe_{0.103})(SiO_4)$	7,6
5	Нефелин	$Na_{6.65}Al_{6.24}Si_{9.76}O_{32}$	7,6
6	Браунит-2Q	$CaMn_{14}+3SiO_{24}$	6,8
7	Оксид титана	Ti_4O_7	8,7
8	Анатаз	TiO_2	6,8
9	Графит	C	4,7
10	Вьюстит	$Fe_{0.974}O$	5,3

Содержание компонентов в фазах титанового шлака определяли методом электронной микроскопии (рисунки 6-11), при этом установлено, по крайней мере, три типа аносовита. В первом случае в формулу входят в качестве основных составляющих, кроме титана, железо и хром (рисунок 6). Во втором случае – магний и марганец (рисунок 7).

Состав аносовита, приведенного на рисунке 8, отличается многокомпонентностью –присутствуют магний, ванадий, марганец, железо и алюминий. Надо отметить, что аносовит с повышенным содержанием алюминия является трудновскрываемым компонентом.

Установлено образование титаната натрия, загрязненного соединениями меди и железа (рисунок 9). Из спектра рисунка 10 следует, что небольшое количество аносовита присутствует в шлаке в сростках с нефелином. Обнаружено так же металлическое железо с примесями титана, меди и цинка (рисунок 11).

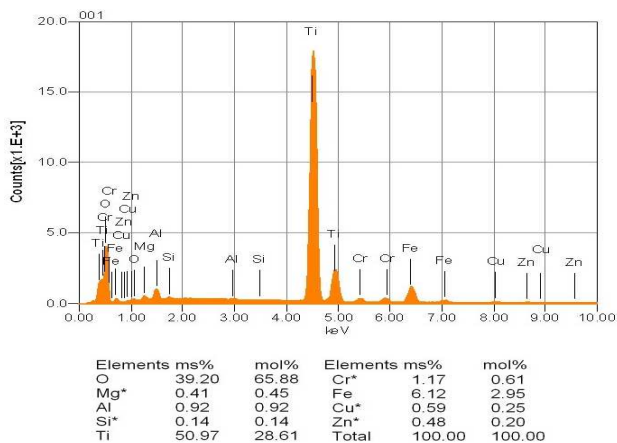
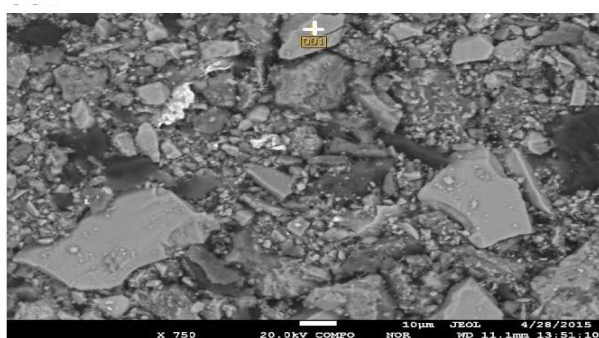


Рисунок 6 – Изображение и спектр частицы титанового шлака. Аносовит $n[\text{FeO} \cdot 2\text{TiO}_2] \cdot [\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2]$

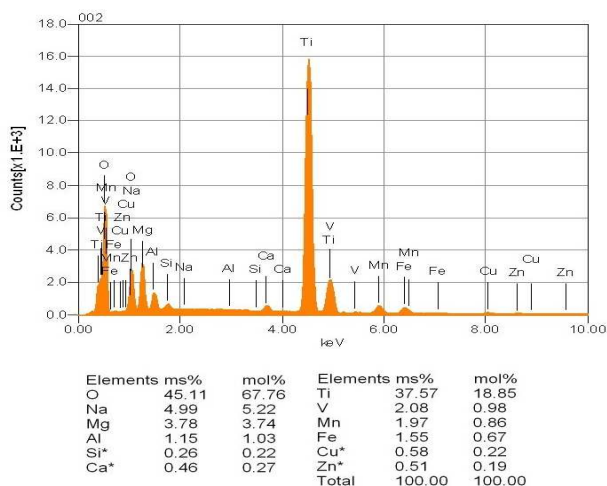
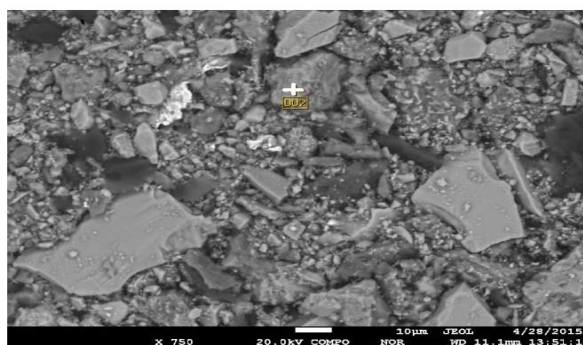


Рисунок 8 – Изображение и спектры частиц титанового шлака.

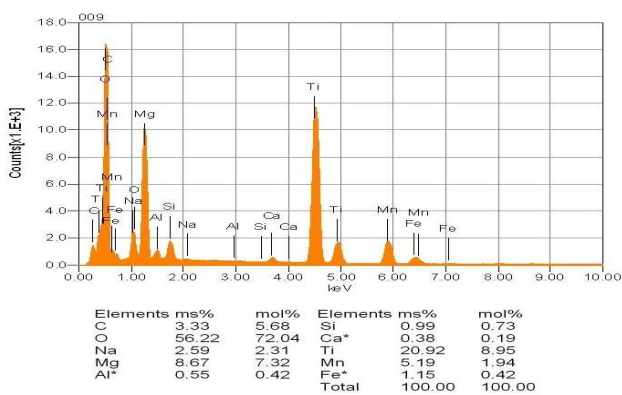
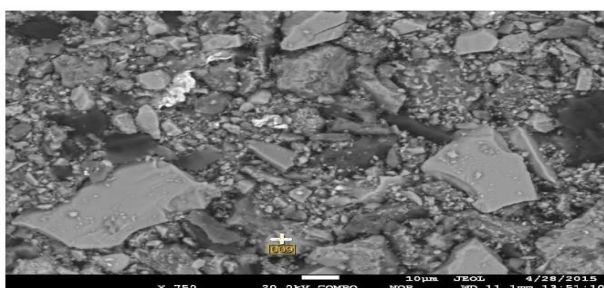


Рисунок 7 – Изображение и спектр частицы титанового шлака. Аносовит $\text{FeO} \cdot \text{MnO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{TiO}_2$

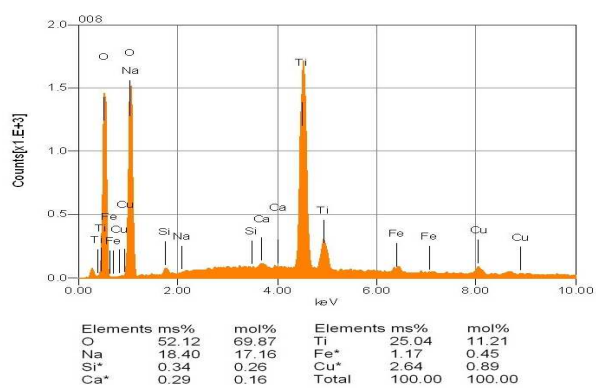
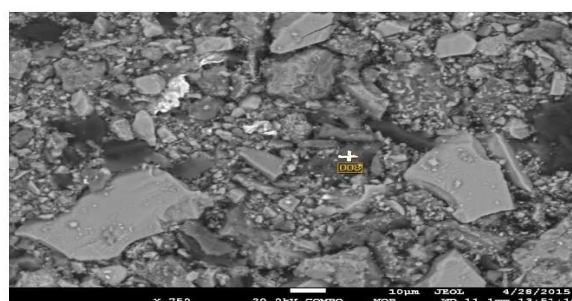


Рисунок 9 – Изображение и спектры частиц титанового шлака. Титанат натрия

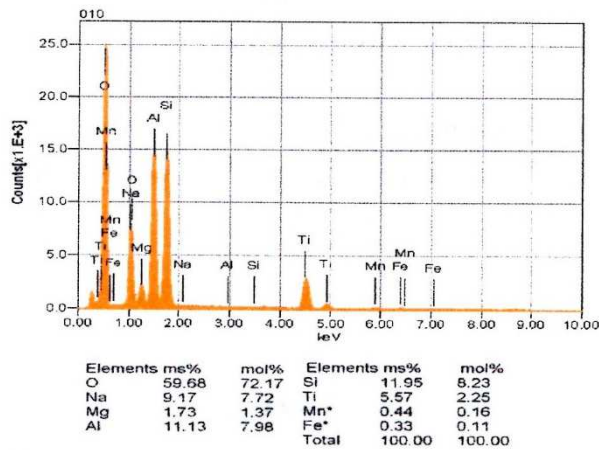
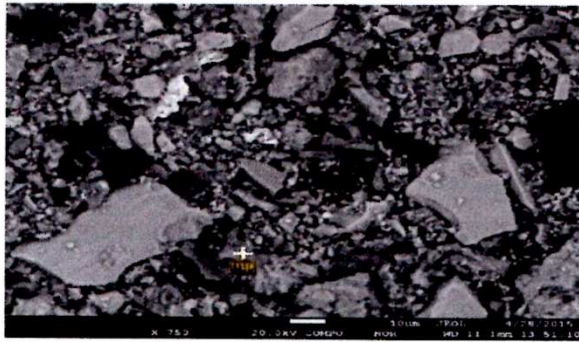


Рисунок 10 – Изображение и спектры частиц титанового шлака. Нефелин

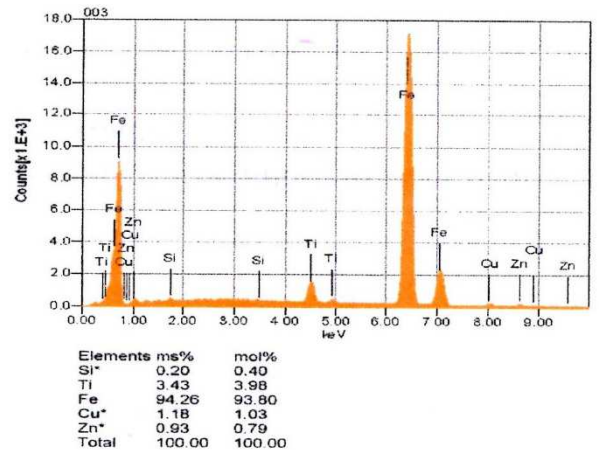
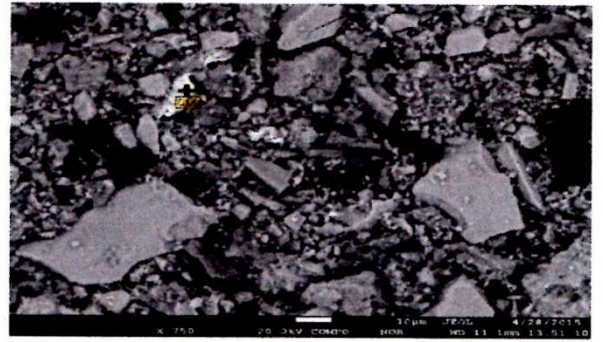


Рисунок 11 – Изображение и спектры частиц титанового шлака. Металлическое железо

Установлено образование титаната натрия, загрязненного соединениями меди и железа (рисунок 9). Из спектра рисунка 10 следует, что небольшое количество аносовита присутствует в шлаке в сростках с нефелином. Обнаружено так же металлическое железо с примесями титана, меди и цинка (рисунок 11).

2.2 Исследования фазовых превращений компонентов титанового шлака при различных условиях спекания

Известно, что окислительный обжиг вообще, а в присутствии соды в частности, является подготовкой материала к выщелачиванию.

Исследования влияния температуры на окислительный обжиг титанового шлака в присутствии карбоната натрия при соотношении шлак:сода = 1:1 осуществляли методом термического анализа (рисунок 12). [70]

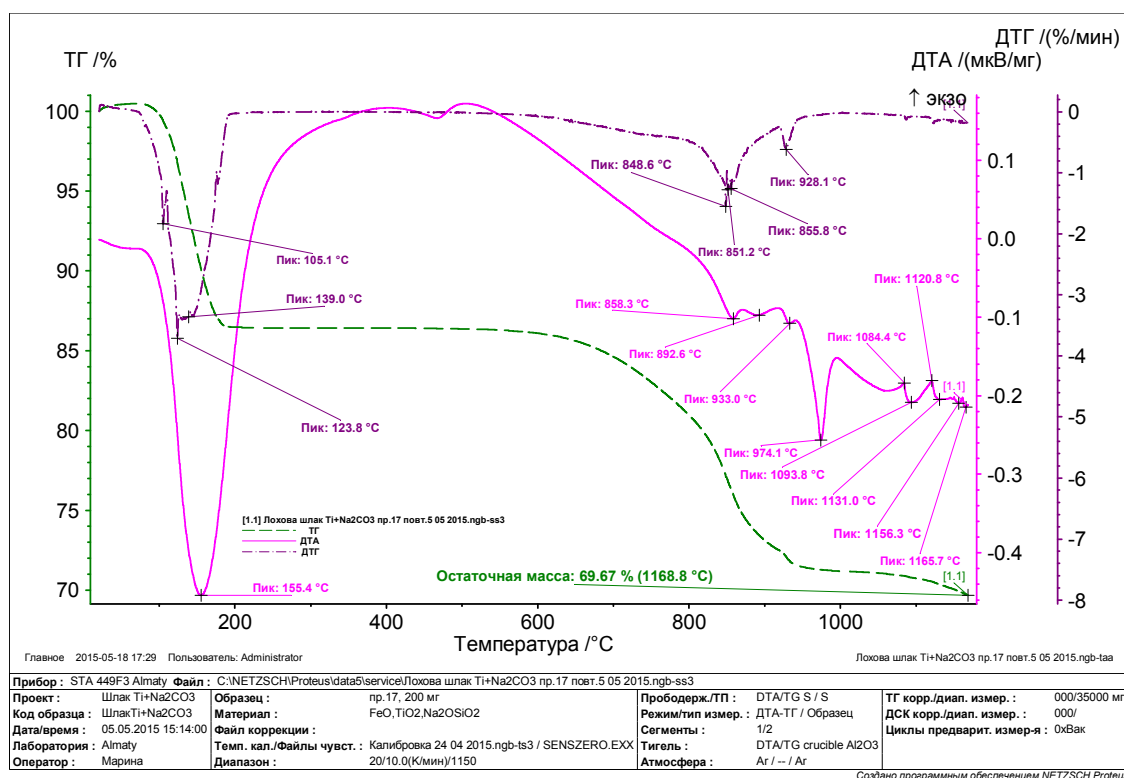


Рисунок 12 – Дериватограмма смеси шлака с содой.
 Величина навески 200 мг

В окислительных условиях решетка аносовита разрушается в интервале 400-800°C с высвобождением примесей. Образующийся при этом диоксид титана вступает во взаимодействие с карбонатом натрия с образованием титанатов натрия.

На кривой ДТА (рисунок 12) плавление соды отражено эндотермическим эффектом с максимальным развитием при 858°C, а последующие термоэффекты отражают образование титанатов натрия. Подтверждением служит проявление интенсивного эндотермического эффекта с экстремумом при 974°C, характеризующего плавление образовавшегося дититаната натрия $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, а также эндотермический эффект при 1131°C – отражение плавления трититаната натрия $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Следует отметить образование силиката натрия, существование которого подтверждает эндоэффект плавления с максимумом при 1094°C [70, с. 567].

Увеличение температуры обжига свыше 900°C приводит к образованию и кристаллизации стекловидной фазы, которая характеризуется экзотермическим эффектом с максимумом при 1084°C. Наблюдаемый процесс приводит к оплавлению спека, что затрудняет его переработку.

На рисунке 13 представлен фрагмент дериватограммы смеси шлака с содой (рисунок 12), отражающий изменение массы образца в процессе нагрева.

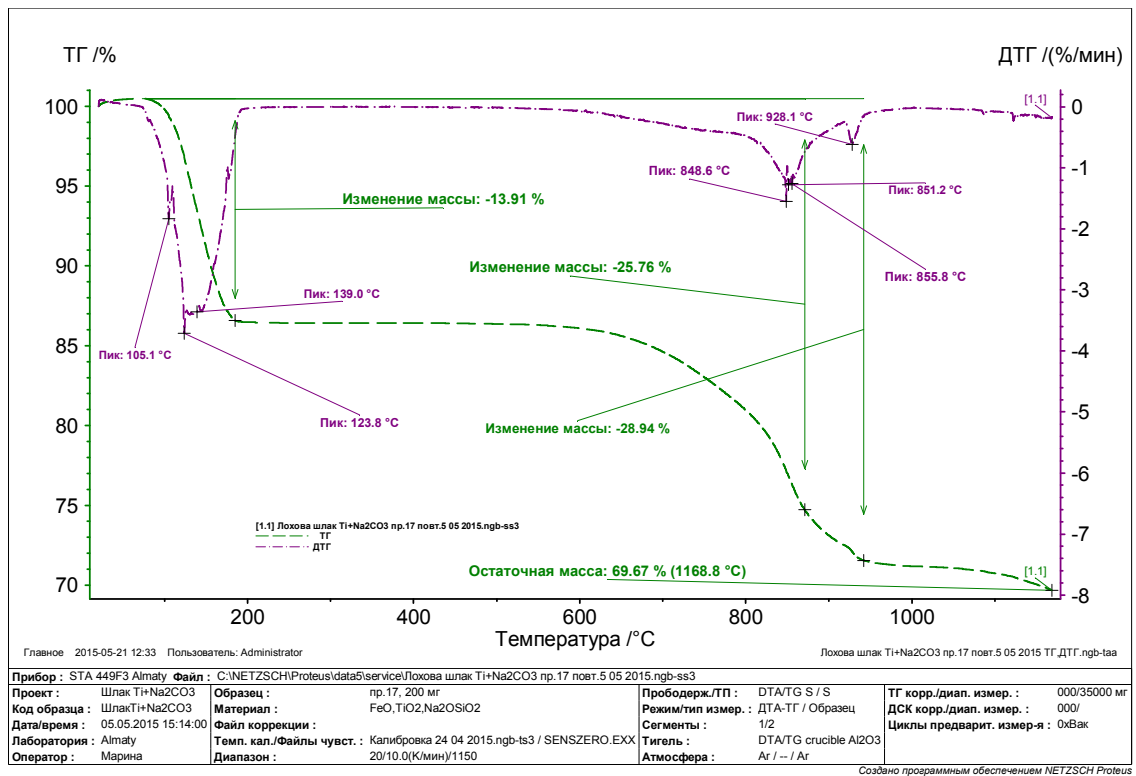


Рисунок 13 – Фрагмент дериватограммы (рисунок 12)

Потеря массы пробы равная 13,9% при температуре 124°C связана с тем, что за время подготовки шихты происходит адсорбция паров воды из воздуха на развитой поверхности материала.

При проведении дальнейших исследований расчет расхода соды проводили с учетом данного факта.

Резкая потеря массы пробы начинается при 650°C и при 870°C составляет 11,8%. В этом интервале температур происходит наложение процессов разложения аносовита на оксиды и их взаимодействие с содой, при этом часть соды возгоняется.

Основное взаимодействие соды с компонентами шлака и образующимися в процессе нагрева продуктами заканчивается при температуре 940°C.

Потеря массы пробы после 940°C происходит в основном за счет возгонки карбоната натрия. Таким образом, температура спекания титанового шлака с содой 900°C достаточна для образования титаната натрия и обеспечивает получение пористого спека, легко отделяемого от стенок тигля.

2.2.1 Методика проведения спекания

Эксперименты проводили в муфельной печи. Навеска титанового шлака, измельченного до нужного размера частиц, тщательно перемешивалась с необходимым количеством безводного карбоната натрия в алундовом тигле и помещалась в печь.

Содержание компонентов в спеках определяли химическим и рентгенофлуоресцентным методами.

Согласно результатам химического анализа титанового шлака для образования титаната натрия теоретическое соотношение шлак:сода близко к 1:0,5, но так как реакция проходит в расплаве соды необходим избыток карбоната натрия, поэтому при проведении некоторых исследований соотношение шлака к соде принято равным 1:0,85 [70, с. 570].

2.2.2. Влияние размера частиц шлака

Влияние размера на процесс разложения титанового шлака изучали в интервале 40-160 мкм при продолжительности спекания 90 мин, температуре 900°C, соотношения шлак:сода 1:0,85. Масса шлака 10 г.

Известно, что чем мельче частицы реагирующих веществ, тем выше реакционная способность системы. Поэтому п.п.п., кроме возгонки соды, зависят и от количества компонентов шихты вовлеченных в реакции с карбонатом натрия, которые протекают с выделением диоксида углерода, например:



Результаты экспериментов приведены в таблице 2, из которой видно, что с увеличением размера частиц потери при прокаливании (п.п.п.) уменьшаются.

Таблица 2 – Результаты спекания титанового шлака с содой. Влияние размера частиц шлака

Размер частиц шлака, мкм	Масса спека, г	П.п.п. %	Содержание компонентов, масс. %						
			TiO ₂	Fe _{общ}	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	Cr ₂ O ₃	Na ₂ O
Исходный шлак			56,82	3,50	12,53	6,76	1,09	0,47	3,76
-40	14,40	22,99	39,46	2,43	8,70	4,69	0,76	0,33	27,83
-63	14,63	21,76	38,84	2,39	8,56	4,62	0,75	0,32	27,61
-71	14,74	21,18	38,55	2,37	8,50	4,59	0,74	0,32	27,34
-90	14,94	20,11	38,03	2,34	8,39	4,52	0,73	0,31	27,73
-160	15,20	18,72	37,38	2,30	8,24	4,45	0,72	0,31	28,01

В таблице 3 приведены результаты рентгенофазового анализа полученных спеков из которых видно, что при агломерационном спекании титанового шлака с содой размер частиц имеет значительное влияние на степень разложения анасовита.

Таблица 3 – Результаты рентгенофазового анализа спеков. Влияние размера частиц шлака

Размер частиц шлака, мкм	Долевое содержание системы в спеке, %	
	Na-Mg-Ti-O	Na-Ti-O
-40	11,6	39,8
-63	12,7	38,1
-71	19,5	33,1
-90	29,7	18,0
-160	49,9	18,8

При размере частиц 40-63 мкм разложение систем Na-Mg-Ti-O и Na-Fe-Mg-Ti-O происходит с отделением титана от примесных элементов с образованием титанатов натрия.

На основании результатов рентгенофазового анализа проведен расчет доли образующихся высших и низших титанатов натрия (таблица 4). Надо отметить, что, согласно литературным данным наиболее растворимы в разбавленных соляной и серной кислотах низшие титанаты натрия [71].

Таблица 4 – Состав, образующихся титанатов натрия при спекании титанового шлака с содой

Размер частиц шлака, мкм	Долевое содержание в сумме титанатов, %		
	Na ₂ TiO ₃	Na ₂ Ti ₃ O ₇	Na ₈ Ti ₅ O ₁₄
-40	33,04	34,82	32,14
-63	не обн.	52,02	47,98
-71	не обн.	38,05	61,95
-90	не обн.	не обн.	100,0
-160	не обн.	не обн.	100,0

Из данных таблицы 4 следует, что при спекании с содой крупных частиц титанового шлака (90-160 мкм) образуется пентатитанат натрия.

Уменьшение размеров частиц до 63-71 мкм привело к уменьшению доли пентатитаната и появлению трититаната натрия.

В спеке шлака, измельченного до 40 мкм, установлено присутствие трех титанатов в примерно равных количествах. При этом метатитанат и пентатитанат натрия хорошо растворяются в соляной кислоте, а трититанат натрия – нет [72].

Увеличение размера частиц шлака отрицательно влияет на результаты спекания. Предварительная обработка шлака требует тонкого размола титанового шлака для эффективного проведения процесса разложения.

Таким образом, измельчение частиц титанового шлака до 40 мкм способствует более полному разложению аносовита с образованием титанатов натрия.

2.2.3 Влияние продолжительности спекания

В ходе исследования влияния продолжительности спекания была проведена серия экспериментов с разными временными периодами 30-90 мин, при температуре 900°C и отношении шлак:сода 1:0,85, размер частиц шихты 40 мкм, масса шлака 10 г.

Результаты исследований приведены в таблицах 5 и 6.

Таблица 5 – Результаты спекания титанового шлака с содой. Влияние продолжительности

Продолжительность опыта, мин	Масса спека, г	П.п.п. %	Содержание компонентов, масс. %						
			TiO ₂	Fe _{общ}	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	Cr ₂ O ₃	Na ₂ O
Исходный шлак			56,82	3,50	12,53	6,76	1,09	0,47	3,76
30	14,86	20,43	38,24	2,36	8,43	4,55	0,73	0,32	27,59
45	14,74	21,17	38,55	2,37	8,50	4,56	0,74	0,32	27,30
60	14,52	22,35	39,13	2,41	8,63	4,66	0,75	0,32	27,38
75	14,48	22,57	39,24	2,42	8,65	4,67	0,75	0,32	27,45
90	14,40	22,99	39,46	2,43	8,70	4,69	0,76	0,33	27,83

Таблица 6 – Результаты рентгенофазового анализа спеков. Влияние продолжительности

Продолжительность опыта, мин	Долевое содержание системы в спеке, %			
	Na-Mg-Ti-O	Содержание Ti в системе, %	Na-Ti-O	Содержание Ti в системе, %
30	78,3	80,7	14,7	19,3
45	77,0	79,5	15,1	20,5
60	15,0	15,5	38,1	84,5
75	14,7	15,5	38,9	84,8
90	13,3	13,7	39,2	86,3

Из данных таблиц 5 и 6 видно, что после 60 мин ведения спекания процесс разложения титанового шлака замедляется, при этом до 85% титана присутствует в виде титанатов натрия.

Увеличение продолжительности процесса не имеет значительной эффективности, поэтому оптимальной продолжительностью спекания титанового шлака с содой, необходимой для его разложения является 60 мин.

2.2.4 Влияние массового соотношения шлак:сода

Изучение влияния удельного расхода соды на разложение титанового шлака с образованием титанатов натрия при спекании проводили при 900°C, продолжительности 60 мин. Масса шлака 10 г.

В таблице 7 приведены данные по изменению химического состава спеков в зависимости от количества соды в шихте, из которой следует, что при введении соды в шихту в количестве 10,5 г на 10 г шлака потери натрия в виде карбоната натрия составляют 10-12%.

Таблица 7 – Результаты спекания титанового шлака с содой. Влияние расхода соды

Соотношение шлак:сода	Масса спека, г	П.п.п. %	Содержание компонентов, масс. %						
			TiO ₂	Fe _{общ}	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	Cr ₂ O ₃	Na ₂ O
Исходный шлак			56,82	3,50	12,53	6,76	1,09	0,47	3,76
1:0,25	11,38	9,75	49,93	3,08	11,01	5,94	0,96	0,41	11,23
1:0,35	11,86	11,87	47,91	2,95	10,56	5,70	0,92	0,40	15,52
1:0,40	12,18	15,33	46,65	2,87	10,29	5,55	0,89	0,39	16,89
1:0,50	12,83	15,70	44,29	2,73	9,77	5,27	0,85	0,37	18,72
1:0,60	13,26	17,59	42,85	2,64	9,45	5,10	0,82	0,35	20,85
1:0,70	13,57	19,81	41,87	2,58	9,23	4,98	0,80	0,35	22,29
1:0,80	14,12	20,81	40,24	2,48	8,87	4,79	0,77	0,33	23,69
1:0,85	14,52	21,51	39,13	2,41	8,63	4,66	0,75	0,32	27,38
1:0,95	15,26	22,14	37,23	2,29	8,21	4,43	0,71	0,31	28,78
1:1,05	15,88	22,15	35,78	2,20	7,89	4,26	0,69	0,30	30,78
1:1,15	16,34	23,29	34,77	2,14	7,67	4,14	0,67	0,29	32,20

В таблице 8 представлены результаты рентгенофазового анализа полученных спеков, из которых видно, что даже небольшое количество соды в шихте способствует разложению системы Fe-Mg-Ti-O.

Таблица 8 – Результаты рентгенофазового анализа спеков. Влияние расхода соды

Соотношение шлак:сода	Долевое содержание системы в спеке, %			
	Mg-Ti-O	Fe-Mg-Ti-O	Na-Fe-Ti-O	Na-Ti-O
0	35,4	16,9	не обн.	не обн.
1:0,25	35,8	не обн.	35,2	не обн.
1:0,35	36,5	не обн.	43,5	не обн.
1:0,40	37,6	не обн.	43,2	не обн.
1:0,50	49,3	не обн.	34,1	не обн.
1:0,60	58,4	не обн.	23,3	не обн.
1:0,70	60,3	не обн.	2,6	1,3

Продолжение таблицы 8

1:0,80	30,6	не обн.	не обн.	22,7
1:0,85	15,0	не обн.	не обн.	38,1
1:0,95	7,2	не обн.	не обн.	41,8
1:1,05	не обн.	не обн.	не обн.	56,2
1:1,15	не обн.	не обн.	не обн.	62,8

Кроме того, при спекании титанового шлака с содой с соотношением шлак:сода = 1:0,85 разложение аносовита происходит в неполной мере (рисунок 14, таблица 9), а с увеличением расхода соды до 1:1,05 практически весь титан связан в титанаты натрия (рисунок 15, таблица 10).

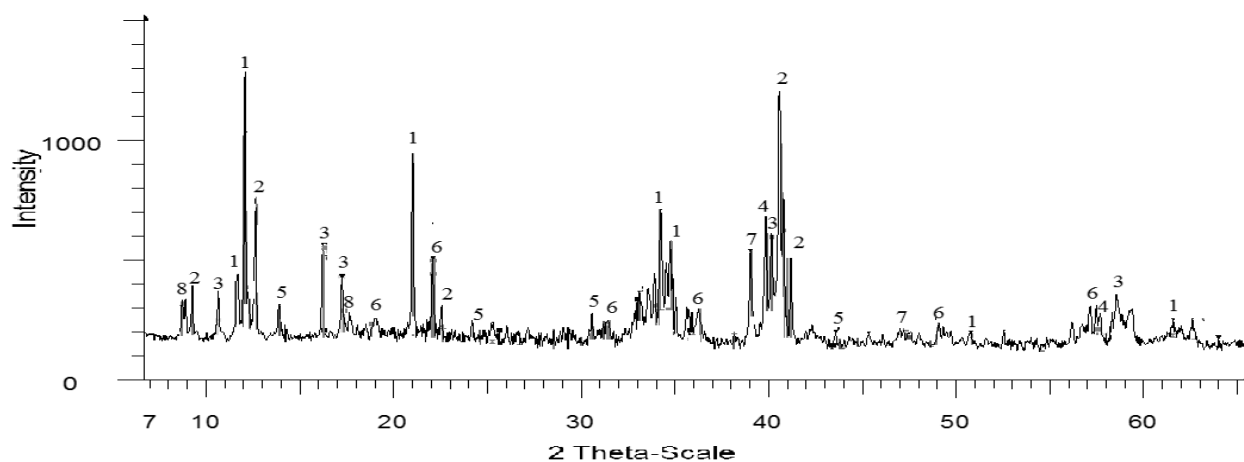


Рисунок 14 – Дифрактограмма спека титанового шлака с содой
Шлак:сода = 1:0,85, 900°C, 60 мин

Таблица 9 - Результаты рентгенофазового анализа спека (рисунок 14)

Номер фазы на рисунке 14	Компонент	Формула	Содержание, %
1	Силикат натрия-магния	$\text{Na}_{1.74}(\text{Mg}_{0.865} \text{Si}_{1.135} \text{O}_4)$	30,1
2	Пентатитанат натрия	$\text{Na}_8\text{Ti}_5\text{O}_{14}$	24,8
3	Система Na-Mg-Ti-O	$\text{Na}_{24.6}(\text{Mg}_{6.3} \text{Ti}_{18.7})\text{O}_{56}$	15,0
4	Метатитанат натрия	Na_2TiO_3	6,4
5	Трититанат натрия	$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	5,8
6	Диоксид кремния	SiO_2	12,4
7	Перовскит	CaTiO_3	4,4
8*	Система Ca-Al-Cr-O	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCrO}_4$	1,1

*Возможная фаза

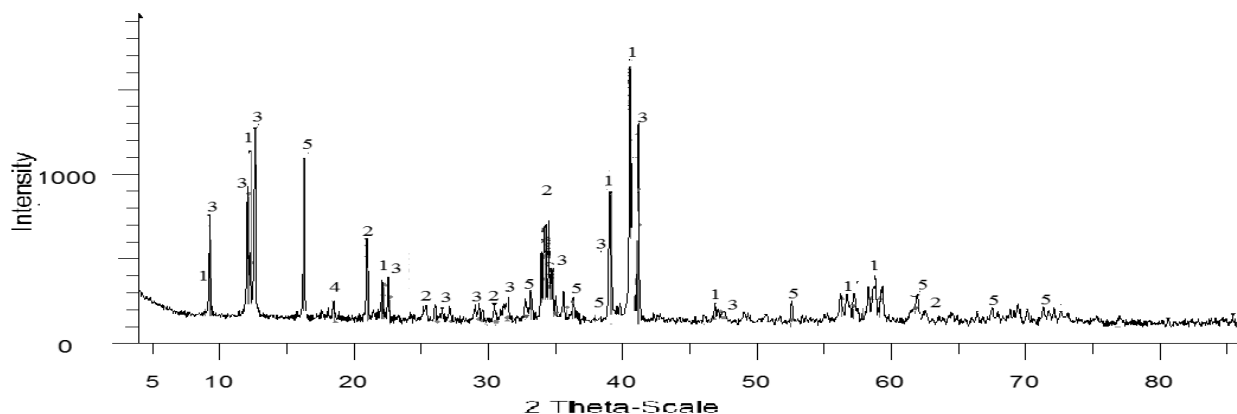


Рисунок 15 – Дифрактограмма спека титанового шлака с содой
Шлак:сода = 1:1,05, 900°C, 60 мин

Таблица 10 - Результаты рентгенофазового анализа спека (рисунок 15)

Номер фазы на рисунке 15	Компонент	Формула	Содержание, %
1	Метатитанат натрия	Na_2TiO_3	33,7
2	Силикат натрия-магния	$\text{Na}_{1.74}(\text{Mg}_{0.865}\text{Si}_{1.135}\text{O}_4)$	28,2
3	Пентатитанат натрия	$\text{Na}_8\text{Ti}_5\text{O}_{14}$	27,4
4	Система Ca-Al-Cr-O	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCrO}_4$	5,1
5	Феррит натрия	NaFeO_2	5,6

Проведенные исследования показали, что массовое соотношение шлак:сода = 1:1,05 является оптимальным.

Рентгеноспектральным микроанализом спека титанового шлака с содой, фазового состава, приведенного в таблице 9, установлено, что на частицах образовавшегося метатитаната натрия адсорбируется целый ряд примесных элементов (рисунок 16).

Практическое значение имеет не только фазовый состав спека, но и его микроструктура.

Сравнение изображений, полученных во вторичных электронах исходного титанового шлака и спека (рисунок 17), полученного в оптимальных условиях показало отличие по структуре. Хорошо проявились различия в морфологии продуктов как следствие нагрева. Видно, что проба спека пористая и находится в свободном рассыпчатом состоянии.

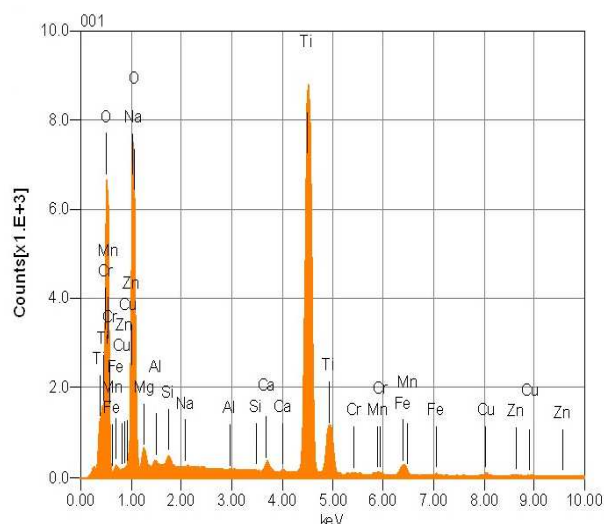
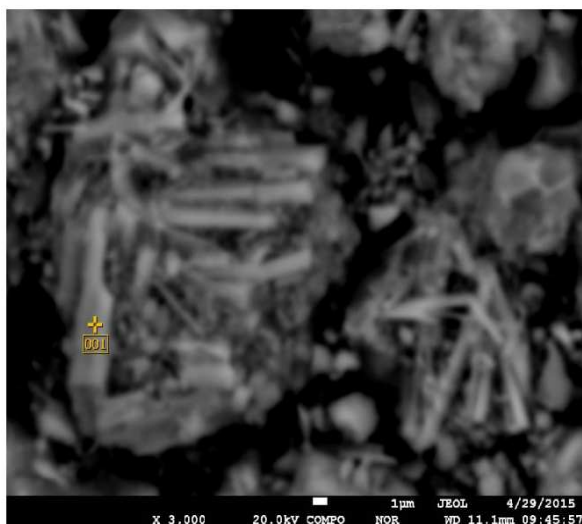
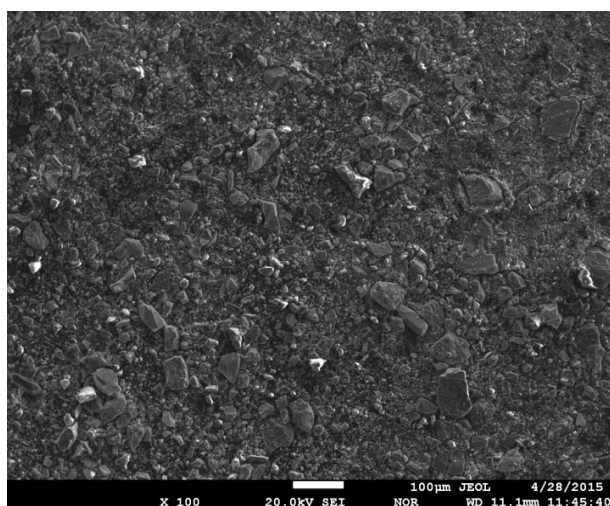
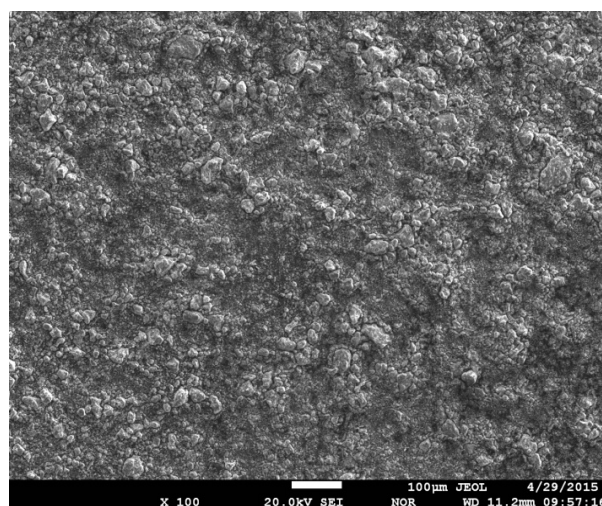


Рисунок 16 – Изображение спека титанового шлака с содой и спектр его частицы



а



б

Рисунок 17 – SEI, а - изображение титанового шлака, б – спека (1:1,05, 900°C, 60 мин)

Таким образом, проведенные исследования процесса спекания некондиционного низкотитанового шлака с содой с целью химического отделения диоксида титана от оксидов железа, кремния и других примесей показали, что оптимальными условиями являются: соотношение шлак:сода=1:1,05; температура спекания 900°C; продолжительность процесса 60 мин; размер частиц шлака 40 мкм.

2.3 Определение оптимальных режимов водного выщелачивания спека. Исследование фазовых превращений компонентов спеков при водном выщелачивании

В приведенном выше обзоре работ, посвященных переработке титановых шлаков на диоксид титана гидрометаллургическим способом, ряд авторов указывает, что обработкой спеков водой в раствор извлекается ванадий и хром, при этом условия водного выщелачивания спеков не указаны. Однако данный технологический прием имеет большое влияние на чистоту конечного продукта – диоксида титана.

В связи с этим проведение исследований влияния некоторых факторов на выщелачивание титана, ванадия, алюминия, натрия, марганца и кремния из спека титанового шлака с содой имеет большое практическое значение.

2.3.1 Методика проведения эксперимента

Опыты по водному выщелачиванию проводили в стеклянных стаканах. Перемешивание пульпы осуществляли стеклянной мешалкой. Для нагрева стакана использовали электрическую плитку с регулятором температуры. Определенное количество дистиллированной воды заливали в стакан и нагревали до заданной температуры. Когда температура достигала нужного значения, добавляли пробу спека титанового шлака с содой и начинали выщелачивание. По окончании процесса определенной продолжительности пульпу фильтровали. В отмытом кеке определяли содержание контролируемых элементов.

2.3.2 Влияние различных параметров на процесс выщелачивания

Влияние температуры процесса выщелачивания

Исследования влияния температуры выщелачивания на извлечение ванадия, кремния, хрома, натрия и алюминия в раствор проводили в интервале 30-90°C. Продолжительность опыта 20 мин, Т:Ж=1:5, размер частиц 40-63 мкм.

На рисунке 18 представлены кривые зависимости степени выщелачивания контролируемых элементов в раствор, из хода которых видно, что наиболее полно переходят в раствор ванадий и хром – уже при 50°C степень выщелачивания составляет для ванадия 97, а для хрома 86,5%, что объясняется хорошей растворимостью ванадата и хромата натрия.

Невысокая степень выщелачивания натрия обусловлена тем, что значительное его количество связано в нерастворимые соединения при значении рН образующихся растворов равных 9-11 – силикатов, алюминатов, феррита (таблица 11).

По данным рентгенофазового анализа спек содержит 15% карбоната натрия, который практически полностью переходит в раствор при водном выщелачивании уже при 30°C.

Степень выщелачивания алюминия и кремния даже при 90°C не превышает 12,8% и 11,2% соответственно, что связано с низкой реакционной способностью их соединений (рисунок 11, б).

Образующийся при спекании манганат натрия Na_2MnO_4 при водном выщелачивании гидролизуется до нерастворимого диоксида марганца MnO_2 [73].

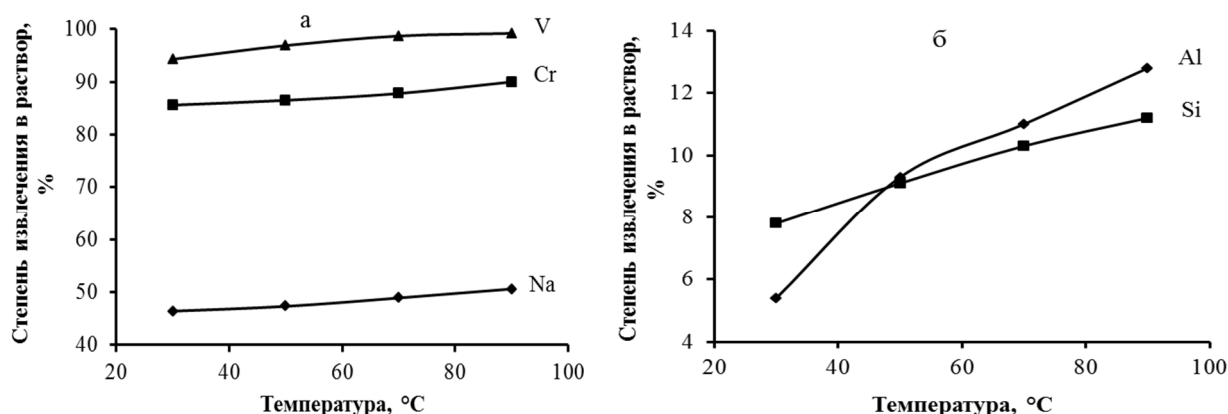


Рисунок 18 – Влияние температуры выщелачивания на извлечение ванадия, хрома, натрия, алюминия и кремния в раствор из спека титанового шлака с содой

В таблицах 12,13 приведены состав полученных при различных температурах промывных осадков и изменение содержания контролируемых компонентов по сравнению с исходным спеком видно, что увеличение температуры выщелачивания свыше 50°C не вызывает значительного возрастания степени извлечения в раствор ванадия, хрома, натрия, алюминия и кремния.

Таким образом, экспериментально установлено, что оптимальная температура выщелачивания спека титанового шлака с содой 50°C .

Таблица 11 – Влияние температуры водного выщелачивания спека титанового шлака с содой на фазовый состав осадков

Компонент	Формула	Содержание фазы, %				
		Исходный	Температура, $^\circ\text{C}$			
			30	50	70	90
Титанаты натрия	Na_2TiO_3 $\text{Na}_8\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ $\text{Na}_2\text{Ti}_7\text{O}_{15}$	45,7	55,7	56,3	56,8	57,5
Алюмосиликат натрия-магния	$\text{Na}_{1,7}\cdot\text{Mg}_{0,8}\cdot\text{Al}_{0,1}\cdot\text{Si}_{1,0}\text{O}_4$	17,1	12,5	9,6	9,0	8,0
Силикат натрия-магния	$\text{Na}_{1,74}\cdot\text{Mg}_{0,87}\cdot\text{Si}_{1,13}\text{O}_4$	10,0	8,6	7,2	6,1	5,1
Феррит натрия	$\text{Na}_{0,75}\text{FeO}_2$	5,3	3,0	2,6	2,4	2,3
Перовскит	CaTiO_3	2,7	3,1	3,4	3,5	3,7
Лизардит-1М	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	2,3	5,0	7,8	8,7	9,4

Продолжение таблицы 11

Оксид кремния	SiO ₂	1,5	1,6	1,7	1,7	1,5
Оксид марганца	MnO ₂	-	1,5	1,6	1,6	1,7
Алюминат натрия	NaAlO ₂	-	4,7	4,9	4,9	5,0
Пироп	Mg ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	-	3,0	3,5	3,8	4,1
Гематит	Fe ₂ O ₃	-	1,3	1,4	1,5	1,7

Таблица 12 – Влияние температуры водного выщелачивания спеков титанового шлака с содой на содержание компонентов в промытом осадке

Температура, °С	Потеря веса, %	Содержание компонентов в кеке, масс. %							
		TiO ₂	Fe _{общ}	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MnO ₂	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₅
30	17,9	39,10	3,23	20,30	3,09	5,86	0,743	0,031	0,0066
50	18,8	39,53	3,26	20,18	2,99	5,84	0,751	0,030	0,0036
70	19,6	39,92	3,30	19,77	2,97	5,82	0,759	0,027	0,0015
90	20,5	40,38	3,33	19,52	2,94	5,83	0,767	0,023	0,0009

Таблица 13 – Влияние температуры водного выщелачивания спеков титанового шлака с содой на изменение содержания компонентов в кеке

Температура, °С	Изменение содержания относительно исходного, %							
	TiO ₂	Fe _{общ}	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MnO ₂	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₅
Исходный	32,10	2,65	30,06	2,68	5,22	0,608	0,18	0,096
30	+21,8	+21,9	-32,5	+15,3	+12,3	+22,2	-82,8	-93,1
50	+23,1	+23,0	-32,9	+11,6	+11,9	+23,5	-83,3	-96,2
70	+24,4	+24,5	-34,2	+10,8	+11,5	+24,8	-85,0	-98,4
90	+25,8	+25,7	-35,1	+9,7	+11,7	+26,1	-87,2	-99,1

Влияние продолжительности процесса выщелачивания

Изучение влияния продолжительности выщелачивания натрия, алюминия, кремния, хрома и ванадия из спека титанового шлака с содой проводили в интервале 5-60 мин при температуре 50°С, Т:Ж=1:5, размер частиц 40-63 мкм.

На рисунке 19 показано, что выщелачивание ванадия и хрома уже на начальной стадии процесса достигает 94,7 и 87,2% соответственно, а через 20 мин степень выщелачивания возросла до 96,334 и 89,8%, увеличение продолжительности водного выщелачивания не оказывает значительного эффекта.

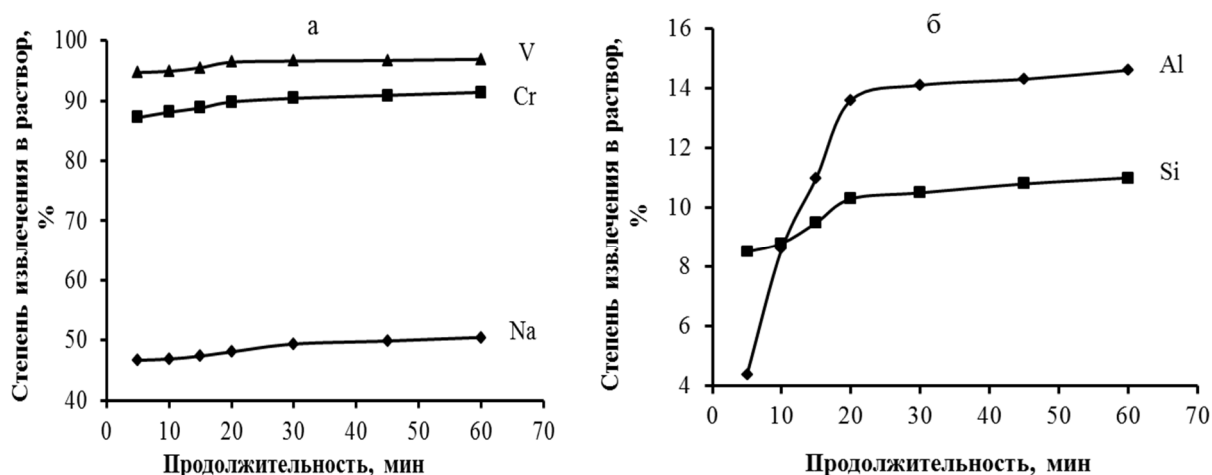


Рисунок 19 – Влияние продолжительности выщелачивания на извлечение ванадия, хрома, натрия, алюминия и кремния в раствор из спека титанового шлака с содой

Аналогично поведение натрия – за 5 мин выщелачивания в раствор перешло 46,7%, а за 20 мин – 48,1% и в последующем практически не изменяется.

Извлечение в раствор алюминия и кремния достигает высоких значений за первые 20 мин выщелачивания – 13,6 и 10,3% соответственно. Столь низкая степень выщелачивания алюминия и кремния связана с тем, что при растворении соды в образовавшемся содо-щелочном растворе начинается разложение алюмосиликатов натрия-магния и силиката натрия-магния, при этом при достижении равновесных концентраций происходит образование и осаждение алюмината натрия и пиропса (таблица 14).

Анализ данных таблиц 15 и 16 показал, что увеличение продолжительности водного выщелачивания свыше 20 мин незначительно сказывается на эффективности извлечения ванадия, хрома, натрия, алюминия и кремния в раствор.

Таблица 14 - Влияние продолжительности водного выщелачивания спека на изменение фазового состава кека

Компонент	Формула	Содержание, %							
		Исходный*	5 мин	10 мин	15 мин	20 мин	30 мин	45 мин	60 мин
Титанаты натрия	Na_2TiO_3 $\text{Na}_8\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ $\text{Na}_2\text{Ti}_7\text{O}_{15}$	45,7	55,9	56,0	56,1	56,8	57,3	57,6	57,7
Алюмосиликат натрия-магния	$\text{Na}_{1,74} \cdot \text{Mg}_{0,79} \cdot \text{Al}_{0,15} \cdot \text{Si}_{1,06}\text{O}_4$	17,1	14,4	11,8	9,9	9,3	9,0	8,7	8,1
Силикат натрия-магния	$\text{Na}_{1,74} \cdot \text{Mg}_{0,87} \cdot \text{Si}_{1,13}\text{O}_4$	10,0	9,0	8,1	7,5	6,8	6,2	6,0	5,1
Феррит натрия	$\text{Na}_{0,75}\text{FeO}_2$	5,3	4,5	4,2	3,6	2,5	2,3	2,4	2,2
Перовскит	CaTiO_3	2,7	2,8	3,0	3,3	3,5	3,3	3,2	3,7
Лизардит-1М	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	2,3	5,3	6,2	7,0	7,7	8,8	9,4	9,6
Оксид кремния	SiO_2	1,5	1,5	1,6	1,8	1,8	1,5	1,3	1,5
Оксид марганца	MnO_2	-	-	1,1	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8
Алюминат натрия	NaAlO_2	-	2,5	3,5	4,6	4,9	4,7	4,4	4,5
Пироп	$\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	-	3,0	3,3	3,5	3,7	3,9	3,8	4,0
Гематит	Fe_2O_3	-	1,1	1,2	1,3	1,5	1,4	1,5	1,8
*содержание карбоната натрия 15,5%									

Таблица 15 – Влияние продолжительности водного выщелачивания спеков титанового шлака с содой на содержание компонентов в промытом осадке

Продолжительность, мин	Потеря веса, %	Содержание компонентов в кеке, масс. %							
		TiO ₂	Fe _{общ}	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MnO ₂	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₅
5	18,3	39,29	3,24	20,29	3,13	5,85	0,747	0,029	0,0063
10	18,5	39,39	3,25	20,26	3,00	5,84	0,748	0,026	0,0060
15	18,6	39,43	3,26	20,10	2,93	5,80	0,749	0,025	0,0053
20	19,6	39,92	3,30	20,07	2,88	5,82	0,759	0,023	0,043
30	20,3	40,28	3,32	19,74	2,89	5,86	0,765	0,022	0,0041
45	20,7	40,48	3,34	19,65	2,90	5,87	0,769	0,021	0,0040
60	20,8	40,53	3,35	19,43	2,89	5,87	0,770	0,021	0,0038

Таблица 16 – Влияние продолжительности водного выщелачивания спеков титанового шлака с содой на изменение содержания компонентов в кеке

Продолжительность, мин	Изменение содержания относительно исходного, %							
	TiO ₂	Fe _{общ}	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MnO ₂	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₅
Исходный	32,10	2,65	30,06	2,68	5,22	0,608	0,18	0,096
5	+22,4	+22,3	-30,5	+16,8	+12,1	+22,9	-83,9	-93,4
10	+22,7	+22,6	-32,6	+10,7	+11,9	+23,0	-85,5	-93,7
15	+22,8	+23,0	-33,1	+9,3	+11,1	+23,2	-86,1	-94,5
20	+24,4	+24,5	-33,2	+7,5	+11,5	+24,8	-87,2	-95,5
30	+25,5	+25,3	-34,3	+7,8	+12,3	+25,8	-87,8	-95,7
45	+26,1	+26,0	-34,6	+8,2	+12,4	+26,5	-88,3	-95,8
50	+26,3	+26,4	-35,4	+7,8	+12,4	+26,6	-88,8	-96,0

Результаты рентгенофазового анализа подтверждают вывод о том, что превращение фаз спека происходит в основном в первые 20 мин водной обработки спека (таблица 14).

Таким образом, оптимальная продолжительность выщелачивания спека титанового шлака с содой составляет 20 мин.

Влияние соотношения Т:Ж на процесс выщелачивания

Изучено влияние соотношения спека к воде в интервале 1:4÷10, при 50°С, продолжительности 20 мин, размер частиц 40-63 мкм.

Из рисунка 20 видно, что изменение соотношения твердого к жидкому мало влияет на извлечение ванадия в раствор, так как ванадат натрия хорошо растворим в воде и практически полностью выщелачивается из спека уже при Т:Ж=1:5. Более низкая степень извлечения хрома, порядка 10%, связана, вероятно, с тем, что при спекании титанового шлака с содой соединение хрома не полностью преобразуется в водорастворимые хроматы.

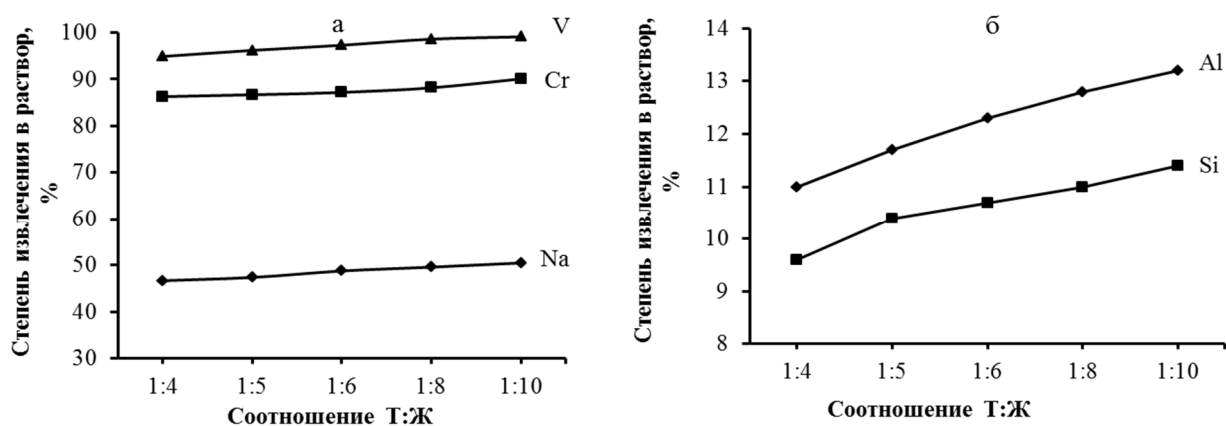


Рисунок 20 – Влияние соотношение Т:Ж на извлечение ванадия, хрома, натрия, алюминия и кремния в раствор из спека титанового шлака с содой

Степень извлечения натрия, алюминия и кремния возрастает с увеличением объема выщелачивающей воды на 2-4%.

В таблицах 17 и 18 приведены состав полученных кеков и изменение содержания компонентов по отношению к исходному спеку титанового шлака с карбонатом натрия.

Таблица 17 – Влияние соотношения Т:Ж водного выщелачивания спеков титанового шлака с содой на содержание компонентов в промытом осадке

Т:Ж	Потеря веса, %	Содержание компонентов в кеке, масс. %							
		TiO ₂	Fe _{общ}	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MnO ₂	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₅
1:4	17,8	39,1	3,22	20,17	2,90	5,74	0,742	0,030	0,0059
1:5	18,3	39,3	3,24	20,02	2,89	5,72	0,747	0,029	0,0044
1:6	18,7	39,5	3,26	19,59	2,89	5,73	0,750	0,028	0,0031
1:8	19,5	39,9	3,29	19,47	2,90	5,77	0,758	0,026	0,0016
1:10	20,2	40,2	3,32	19,29	2,91	5,79	0,764	0,022	0,0010

Таблица 18 – Влияние соотношения Т:Ж водного выщелачивания спеков титанового шлака с содой на изменение содержания компонентов в кеке

Т:Ж	Изменение содержания относительно исходного, %							
	TiO ₂	Fe _{общ}	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MnO ₂	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₅
Исходный	32,10	2,65	30,06	2,68	5,22	0,608	0,18	0,096
1:4	+21,6	+21,5	-32,9	+8,2	+10,0	+22,0	-83,3	-93,8
1:5	+22,4	+22,3	-33,4	+7,8	+9,6	+22,9	-83,9	-95,4
1:6	+23,0	+23,0	-34,8	+7,8	+9,8	+23,3	-84,4	-96,8
1:8	+24,2	+24,1	-35,2	+8,2	+10,5	+24,7	-85,5	-98,3
1:10	+25,3	+25,3	-35,8	+8,6	+10,9	+25,7	-87,8	-99,0

Из данных таблиц 17,18 следует, что при соотношении Т:Ж=1:5 прирост содержания алюминия и кремния в промытом осадке минимальный.

Надо отметить, что с увеличением соотношения Т:Ж больше, чем 1:5 возрастает доля пирропа, алюмината натрия, оксида марганца (таблица 19) хорошо растворимых в кислотах и при дальнейшей переработке отмытого кека могут оказывать отрицательное влияние на чистоту диоксида титана.

Таким образом, исследование влияния соотношения твердой фазы к жидкой на эффективность процесса выщелачивания спека титанового шлака с содой показали, что соотношение Т:Ж=1:5 является оптимальным.

Влияние размера частиц пробы на процесс выщелачивания

Исследование влияние размера частиц спека титанового шлака с содой на степень выщелачивания натрия, ванадия, хрома, алюминия и кремния проводили в интервале от -40 до +160 мкм, при температуре 50°C, соотношении Т:Ж=1:5 и продолжительности процесса 20 мин [69, с.39].

На рисунке 21 приведены зависимости степени водного выщелачивания контролируемых компонентов из спека, из которого видно, что степень выщелачивания ванадия и хрома мало зависит от размера частиц пробы.

Выщелачивание натрия из частиц спека с размером +160 мкм проходит на 36,7%, с уменьшением размера до 71 мкм возрастает до 44,5%. Дальнейшее уменьшение размера частиц спека не оказывает заметного влияния на переход натрия в раствор.

Как уже отмечалось, такое поведение ванадия, хрома и натрия связано с хорошей растворимостью их соединений.

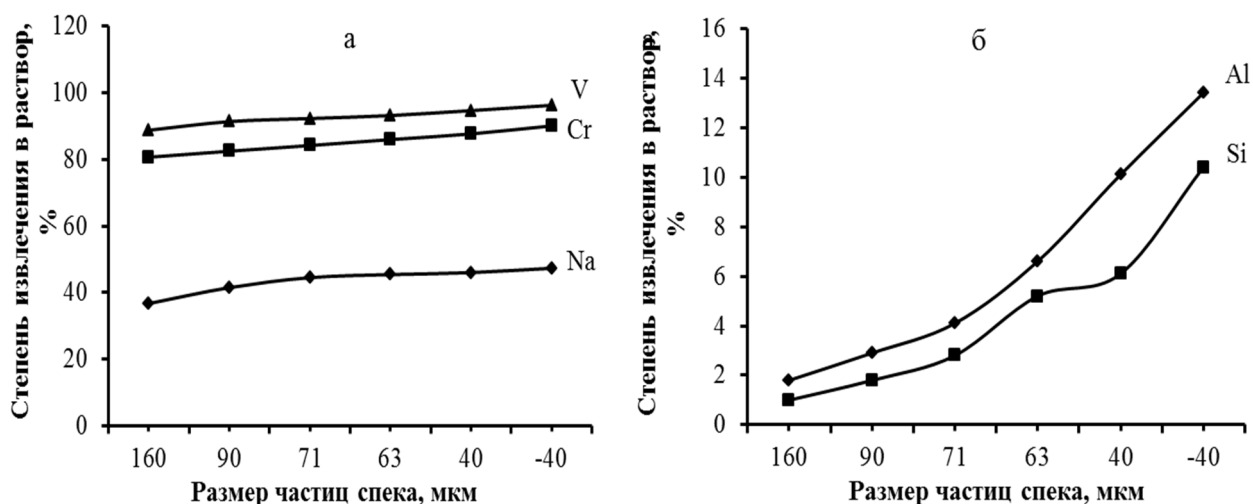


Рисунок 21 – Влияние размера частиц спека на извлечение ванадия, хрома, натрия, алюминия и кремния в раствор из спека титанового шлака с содой

В то же время размер частиц пробы спека имеет значительное влияние на выщелачивание алюминия и кремния. При выщелачивании более измельченной пробы степень выщелачивания, как алюминия, так и кремния резко возрастает.

Анализ результатов экспериментов, приведенных в таблицах 20-22, показал, что изменение содержания контролируемых компонентов в промытом осадке, фазовый состав кеков наиболее удовлетворителен при водном выщелачивании спека с размером частиц 40-63 мкм. Надо отметить, что при этом сохраняется высокая степень выщелачивания ванадия и хрома.

Таблица 20 – Влияние размера частиц при водном выщелачивании спеков титанового шлака с содой на содержание компонентов в промытом осадке

Размер частиц спека, мкм	Потери веса, %	Содержание компонентов в кеке, масс. %							
		TiO ₂	Fe _{общ}	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MnO ₂	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₅
+160	16,9	38,6	3,18	23,65	3,15	6,62	0,730	0,049	0,0130
+90	17,0	38,7	3,19	21,90	3,12	6,17	0,732	0,045	0,0099
+71	17,6	38,8	3,20	20,84	3,05	6,13	0,734	0,041	0,0089
+63	18,1	39,0	3,21	20,58	3,02	6,00	0,737	0,036	0,0079
+40	19,0	39,2	3,23	20,49	2,93	5,99	0,742	0,032	0,0062
-40	19,1	39,7	3,27	20,23	2,85	5,73	0,750	0,026	0,0044

Таблица 19 – Влияние соотношения Т:Ж водного выщелачивания спека на изменение фазового состава кека

Компонент	Формула	Содержание компонента, %					
		Соотношение Т:Ж					
		Исходный*	1:4	1:5	1:6	1:8	1:10
Титанаты натрия	Na_2TiO_3 $\text{Na}_8\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ $\text{Na}_2\text{Ti}_7\text{O}_{15}$	45,7	55,6	55,9	56,2	56,8	57,3
Алюмосиликат натрия-магния	$\text{Na}_{1,74} \cdot \text{Mg}_{0,79} \cdot \text{Al}_{0,15} \cdot \text{Si}_{1,06}\text{O}_4$	17,1	13,7	11,6	9,9	9,1	7,9
Силикат натрия-магния	$\text{Na}_{1,74} \cdot \text{Mg}_{0,87} \cdot \text{Si}_{1,13}\text{O}_4$	10,0	8,9	7,9	7,3	6,0	5,0
Феррит натрия	$\text{Na}_{0,75}\text{FeO}_2$	5,3	3,6	3,2	2,9	2,5	2,3
Перовскит	CaTiO_3	2,7	3,2	3,4	3,6	3,6	3,7
Лизардит-1М	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	2,3	5,2	6,3	7,5	8,6	9,5
Оксид кремния	SiO_2	1,5	1,6	1,7	1,7	1,7	1,6
Оксид марганца	MnO	-	1,2	1,3	1,4	1,6	1,7
Алюминат натрия	NaAlO_2	-	3,0	4,2	4,6	4,8	5,0
Пироп	$\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	-	2,6	3,1	3,4	3,8	4,3
Гематит	Fe_2O_3	-	1,4	1,4	1,5	1,5	1,7
*содержание карбоната натрия 15,5%							

Таблица 21 – Влияние размера частиц при водном выщелачивании спеков титанового шлака с содой на изменение содержания компонентов в кеке

Размер частиц спека, мкм	Изменение содержания относительно исходного, %							
	TiO ₂	Fe _{общ}	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MnO ₂	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₅
Исходный	32,10	2,65	30,06	2,68	5,22	0,608	0,18	0,096
+160	+20,2	+20,0	-21,3	+17,5	+26,8	+20,1	-72,8	-86,4
+90	+20,6	+20,4	-27,1	+16,4	+18,1	+20,4	-75,0	-89,7
+71	+20,9	+20,7	-30,7	+13,8	+17,4	+20,7	-77,2	-90,7
+63	+21,5	+21,1	-31,5	+12,7	+14,9	+21,2	-80,0	-91,8
+40	+22,1	+21,9	-31,8	+9,3	+14,7	+22,0	-82,2	-93,5
-40	+23,7	+23,4	-32,7	+6,3	+10,7	+23,3	-85,5	-95,4

Таким образом, экспериментально установлены оптимальные условия водного выщелачивания спека титанового шлака с содой: температура 50°C, продолжительность 20 мин, соотношение Т:Ж=1:5, размер частиц 44-63 мкм. При этих условиях в раствор выщелачивается ванадия 96,2, хрома 86,7, натрия 47,4, алюминия 11,7 и кремния 10,4%.

Таблица 22 – Влияние размера частиц спека при водном выщелачивании на изменение фазового состава кека

Компонент	Формула	Содержание фазы, %						
		Исходный*	Размер частиц, мкм					
			+160	+90	+71	+63	+40	-40
Титанаты натрия	Na_2TiO_3 $\text{Na}_8\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ $\text{Na}_2\text{Ti}_7\text{O}_{15}$	45,7	54,9	55,1	55,3	55,5	55,8	56,5
Алюмосиликат натрия-магния	$\text{Na}_{1,74} \cdot \text{Mg}_{0,79} \cdot \text{Al}_{0,15} \cdot \text{Si}_{1,06}\text{O}_4$	17,1	16,6	15,9	14,8	13,6	11,5	9,6
Силикат натрия-магния	$\text{Na}_{1,74} \cdot \text{Mg}_{0,87} \cdot \text{Si}_{1,13}\text{O}_4$	10,0	9,8	9,5	9,2	8,8	7,9	7,0
Феррит натрия	$\text{Na}_{0,75}\text{FeO}_2$	5,3	5,0	4,3	3,8	3,6	3,2	2,7
Перовскит	CaTiO_3	2,7	2,8	2,9	3,0	3,2	3,4	3,5
Лизардит-1М	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	2,3	3,4	3,7	4,5	5,2	6,5	7,6
Оксид кремния	SiO_2	1,5	1,5	1,5	1,5	1,6	1,6	1,7
Оксид марганца	MnO	-	1,0	1,0	1,1	1,2	1,3	1,5
Алюминат натрия	NaAlO_2	-	2,0	2,5	2,9	3,2	4,2	4,8
Пироп	$\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	-	2,0	2,4	2,6	2,7	3,2	3,6
Гематит	Fe_2O_3	-	1,0	1,2	1,4	1,4	1,4	1,5

*содержание карбоната натрия 15,5%

2.4 Очистка маточных растворов водного выщелачивания спеков от хрома и ванадия

В литературе приведен способ [74] очистки щелочного раствора с рН 12,5, содержащего 360 мг/дм³ хрома. Для очистки от хрома раствор нейтрализовали раствором азотной кислоты до рН 6,5 и обрабатывали сульфатом железа (II). Недостатком данного способа является, что при небольшом расходе сульфата железа образуются коллоидные растворы, а при большом – неустойчивые осадки гидроксида железа с примесью хрома. Кроме того, для проведения осаждения, сгущения пульпы и ее фильтрации необходимо специальное оборудование и химические реактивы, рециклинг которых не всегда возможен.

В данной работе предложен сорбционный метод очистки содовых растворов с извлечением ванадия и хрома.

Сорбционные способы извлечения металлов из растворов являются наиболее перспективными, т.к. они высокопроизводительны, просты в аппаратном оформлении, позволяют организовать замкнутые технологические циклы.

Сорбцию проводят как из отфильтрованного раствора, так и из пульпы. При сорбции из пульпы может быть исключена дорогостоящая операция отделения твердой фазы от жидкой. Разделение насыщенного сорбента и пульпы проводится грохочением на сите.

В случае сорбции из пульпы большое значение имеет продолжительность службы смолы, которая зависит от ряда факторов – как химических, так и физических.

Главной причиной потерь смолы в процессе «смола в пульпе» является механическое разрушение, особенно, если механические нагрузки сочетаются с осмотическим ударом.

При выщелачивании спека титанового шлака с содой в оптимальных условиях, образующаяся пульпа содержит твердой фазы в количестве 200 г/дм³, основой которой являются силикаты: алюмосиликат натрия-магния; силикат натрия-магния; оксид кремния. Это приведет к большим потерям сорбента в пульповом процессе. В связи с этим необходима операция фильтрации пульпы выщелачивания.

Маточный содовый раствор, полученный после выщелачивания спека титанового шлака с содой в оптимальных условиях, содержал, мг/дм³: Na₂O 2850; SiO₂ 1085; Al₂O₃ 627,1; Cr₂O₃ 312,2; V₂O₅ 185,1, рН 11,5.

2.4.1 Методика проведения эксперимента

Предварительными исследованиями сорбционного извлечения ванадия и хрома из содового раствора с рН 11,0-11,5 установлено, что равновесие наступает в течение 360-400 мин при температуре 25°С.

Сорбцию металлов проводили при температуре $25\pm 1^\circ\text{C}$ в статических условиях при соотношении твердой и жидкой фаз 2,5:50 в течение 400 мин и последующего разделения фаз фильтрованием.

Эффективность сорбционного извлечения металлов оценивали по удельной емкости ионита и степени сорбции.

Известно, что ванадий и хром в растворе находятся в анионной форме, поэтому для их извлечения применяют различные анионообменные смолы.

Для сорбции ванадия и хрома использовали высокоосновные аниониты АВ-16Г, Purolite D-0860, Purolite D-0600 и слабоосновный анионит Purolite A-100.

Подготовку ионитов проводили по ГОСТ 10896-78. Все исследуемые иониты перед проведением экспериментов переведены в хлоридную форму.

Результаты проведенных исследований показали возможность применения сорбционного метода для извлечения ванадия и хрома из содовых растворов (рисунок 22, таблица 23).

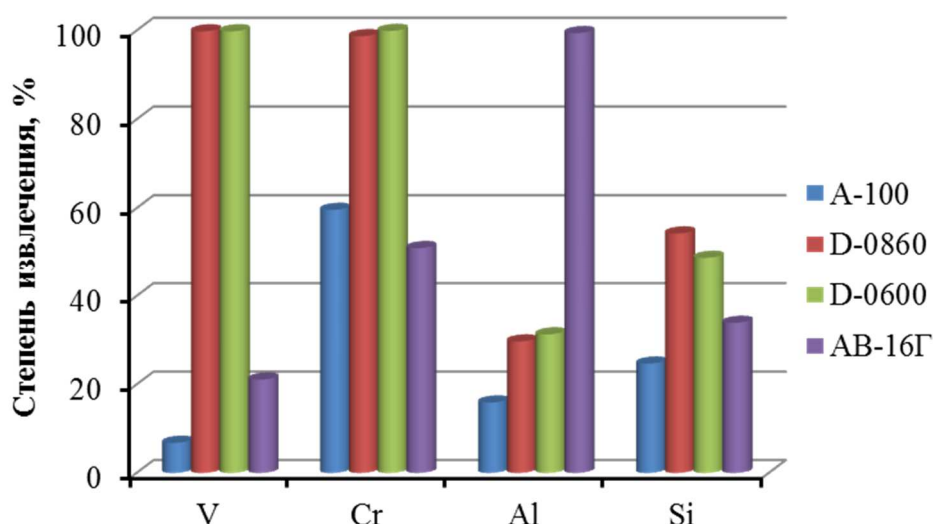


Рисунок 22 – Извлечение примесей из маточных содовых растворов полученного после выщелачивания спека титанового шлака с содой на аниониты

Анализ данных сорбции на слабоосновном анионите Purolite A-100 показал, что степень извлечения хрома на ионит превышает степень извлечения ванадия в 8-9 раз, при этом степень концентрирования алюминия и кремния невысокая. Возможна, при подборе оптимального режима сорбции удельная емкость анионита Purolite A-100 по хромю может быть повышена, что будет способствовать отделению хрома от ванадия.

Таблица 23 – Результаты сорбции из маточных содовых растворов выщелачивания спека титанового шлака с содой

Наименование	Компонент			
	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂
Исходный раствор, мг/дм ³	185,1	312,2	627,1	1085,0
Сорбция на А-100				
Маточный раствор сорбции, мг/дм ³	172,7	362,7	527,4	816,3
Удельная емкость ионита, мг/г	0,25	3,72	1,05	5,37
Сорбция на D-0860				
Маточный раствор сорбции, мг/дм ³	0,37	4,05	440,8	495,8
Удельная емкость ионита, мг/г	3,69	6,15	3,72	11,77
Сорбция на D-0600				
Маточный раствор сорбции, мг/дм ³	0,37	0,3	430,8	555,5
Удельная емкость ионита, мг/г	3,69	6,22	3,93	10,59
Сорбция на АВ-16Г				
Маточный раствор сорбции, мг/дм ³	42,6	153,0	3,8	717,2
Удельная емкость ионита, мг/г	0,78	3,81	12,46	7,36

Результаты сорбционной очистки содовых растворов высокоосновным анионитом АВ-16Г показали, что удельная емкость по хрому значительно превышает удельную емкость ионита по ванадию, однако при этом в первую очередь, практически полностью сорбируется алюминий.

Установлено, что в данных условиях максимальная степень извлечения ванадия и хрома на ионит достигнута на высокоосновных анионитах Purolite D-0860, Purolite D-0600 и составила 98,7-99,9%. Вместе с тем отмечено незначительное различие степени поглощения алюминия и кремния.

Выводы по 2 разделу

1. Проведенные физико-химические исследования фазовых превращений компонентов некондиционного низкотитанового шлака при обжиге с содой с целью химического отделения диоксида титана от оксидов железа, кремния и других примесей позволили установить оптимальные условия образования реакционноспособных титанатов натрия: соотношение шлак:сода=1:1,05; температура спекания 900°C; продолжительность процесса 60 мин; размер частиц шлака 40 мкм.

2. Экспериментально установлены оптимальные условия водного выщелачивания спека титанового шлака с содой: температура 50°C, продолжительность 20 мин, соотношение Т:Ж=1:5, размер частиц 44-63 мкм. При этих условиях в раствор выщелачивается ванадия 96,2, хрома 86,7, натрия 47,4, алюминия 11,7 и кремния 10,4%.

3. Исследованиями установлено, что для очистки маточных содовых растворов водного выщелачивания спеков титановых шлаков с содой от примесей могут быть эффективно использованы высокоосновные аниониты Purolite D-0860, Purolite D-0600. Показана возможность селективной сорбции хрома из содовых растворов на слабоосновном анионите Purolite A-100.

3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТИПОВ КИСЛОТ, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ И КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗЫ РАСТВОРЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ ГИДРАТИРОВАННОГО ДИОКСИДА ТИТАНА

3.1 Определение влияния типа кислоты на структуру диоксида титана

3.1.1 Методы анализа

Рентгенофазовые экспериментальные данные получены на аппарате BRUKER D8 ADVANCE на медном излучении при ускоряющем напряжении 36 кВ, токе 25 мА.

Рентгенофлуоресцентный анализ осуществляли на спектрометре с волновой дисперсией Venus 200 PANalytical B.V. (PANalytical B.V., Голландия).

Химический анализ образцов выполнен на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Optima 2000 DV (США, Perkin Elmer).

Картирование элементного и фазового состава образцов проводили на электронно-зондовом микроанализаторе JXA-8230 фирмы JEOL (Япония).

Пробы образцов в виде порошков размещались на двусторонней клейкой электропроводящей углеродной ленте фирмы NISSHIN EM Co. Для исключения разлета частиц при вакуумировании в шлюзе и колонне микроанализатора частицы порошка закреплялись на ленте прижатием среднего усилия с помощью плоского инструмента. Поскольку пробы не имели достаточную электропроводность, для снижения эффекта смазывания изображения за счет накопления электронного заряда применялось напыление тонкого слоя углерода толщиной примерно 10 нм. Растровые электронно-микроскопические (РЭМ) исследования и рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) проводились для каждой пробы в нескольких точках. Наиболее информативными РЭМ-снимками являются те изображения, которые были сделаны в режиме обратно рассеянных электронов (СОМРО), поскольку они позволяют сортировать частицы по контрасту. В этом режиме наиболее яркий контраст формируется от тех частиц, которые содержат элементы с более высокими атомными номерами, и соответственно, относятся к так называемой тяжелой фракции. Дополнительной особенностью таких изображений является повышенное разрешение, что позволяет регистрировать изображения частиц малых размеров.

Материалы: Серная кислота квалификации «хч», ГОСТ 4204-77, соляная кислота квалификации «хч», ГОСТ 3118-77, азотная кислота квалификации «хч», ГОСТ 4461-77, карбонат натрия квалификации «хч», ГОСТ 83-79.

3.1.2 Методика проведения эксперимента

Кислотное выщелачивание проводили в трехгорлой стеклянной колбе, снабженной термометром, обратным холодильником, мешалкой с гидрозатвором и помещенной в колбонагреватель LH 110 фирмы LOIP (Россия) (Рисунок 23). В колбу предварительно заливали раствор кислоты заданной

концентрации, а затем вводили титановый промпродукт. Суспензию нагревали до кипения и выдерживали 2 ч.



Рисунок 23 – Установка для кислотного выщелачивания

Предварительно проведены работы по полученному объекту исследования–продукту водного выщелачивания спека титанового шлака с содой. Для этого получен спек при массовом соотношении шлак:сода=1:1,05, температуре 900 °С, продолжительности 60 мин, размере частиц шлака 63 -40 мкм.

Полученный спек промывали водой при Т:Ж=1:5, температуре 50 °С, продолжительности 20 мин, размере частиц спека 44 мкм. Химический состав титанового шлака, спека и кека водного выщелачивания спека (титановый промпродукт) приведен в таблице 24 [75].

Таблица 24 – Химический состав исходных продуктов

Продукт	Содержание компонентов, мас. %								
	TiO ₂	Fe _{общ}	Na ₂ O	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO
Титановый шлак	70,58	4,38	0,13	0,52	0,72	2,48	4,23	0,95	1,54
Спек титанового шлака с содой	36,90	2,29	31,19	0,21	0,38	1,15	1,47	0,73	0,59
Кек водного выщелачивания спека	53,5	3,29	14,06	0,40	0,55	0,34	0,84	0,02	1,04

В таблице 25 представлен фазовый состав кека водного выщелачивания спека титанового шлака с содой (титанового промпродукта).

Таблица 25 – Фазовый состав титанового промпродукта

Компонент	Формула	Содержание фазы, %
Титанаты натрия	Na_2TiO_3 $\text{Na}_8\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ $\text{Na}_2\text{Ti}_7\text{O}_{15}$	55,9
Алюмосиликат натрия-магния	$\text{Na}_{1,74} \cdot \text{Mg}_{0,79} \cdot \text{Al}_{0,15} \cdot \text{Si}_{1,06}\text{O}_4$	11,6
Силикат натрия-магния	$\text{Na}_{1,74} \cdot \text{Mg}_{0,87} \cdot \text{Si}_{1,13}\text{O}_4$	7,9
Феррит натрия	$\text{Na}_{0,75}\text{FeO}_2$	3,2
Перовскит	CaTiO_3	3,4
Лизардит-1М	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	6,3
Оксид кремния	SiO_2	1,7
Пиролюзит	MnO_2	1,3
Алюминат натрия	NaAlO_2	4,2
Пироп	$\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	3,1
Гематит	Fe_2O_3	1,4

Результаты экспериментов приведены в таблице 26, из которых видно, что при кислотном выщелачивании титанового промпродукта исследуемыми типами кислот большое влияние на химический состав образующегося осадка имеет значение конечного рН пульпы, чем меньше величина рН, тем выше степень очистки.

Таблица 26 – Влияние типа кислоты на изменение химического состава кека кислотного выщелачивания титанового промпродукта

Кислота	Выход кека, %	рН пульпы	Содержание компонентов в кеке, мас. %						
			TiO ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MnO ₂	Fe _{общ}
HCl	67,8	0,23	79,0	н.о	н.о	0,62	0,14	н.о	0,09
	69,5	0,34	76,2	н.о	0,009	0,64	0,18	н.о	0,11
H ₂ SO ₄	71,8	0,16	66,0	0,162	0,019	0,83	0,43	1,02	0,69
	72,6	0,23	66,5	0,081	н.о	0,74	0,39	0,92	0,46
HNO ₃	74,2	0,29	67,8	0,054	н.о	0,79	0,22	0,89	1,54
	73,6	0,24	61,2	н.о	н.о	0,75	0,17	0,73	1,49

Так, при pH солянокислой пульпы 0,23 в образующемся продукте не обнаружено присутствие вредных примесей – хрома, марганца, ванадия, магния (чувствительность определения 0,001 %).

Рентгенофазовый анализ показал, что продукт, полученный при выщелачивании титанового промпродукта соляной кислотой, в исследуемых условиях представляет собой смесь кристаллов рутила гидратированного, имеющих разные размеры кристаллической решетки (рисунок 24) [75, с. 29].

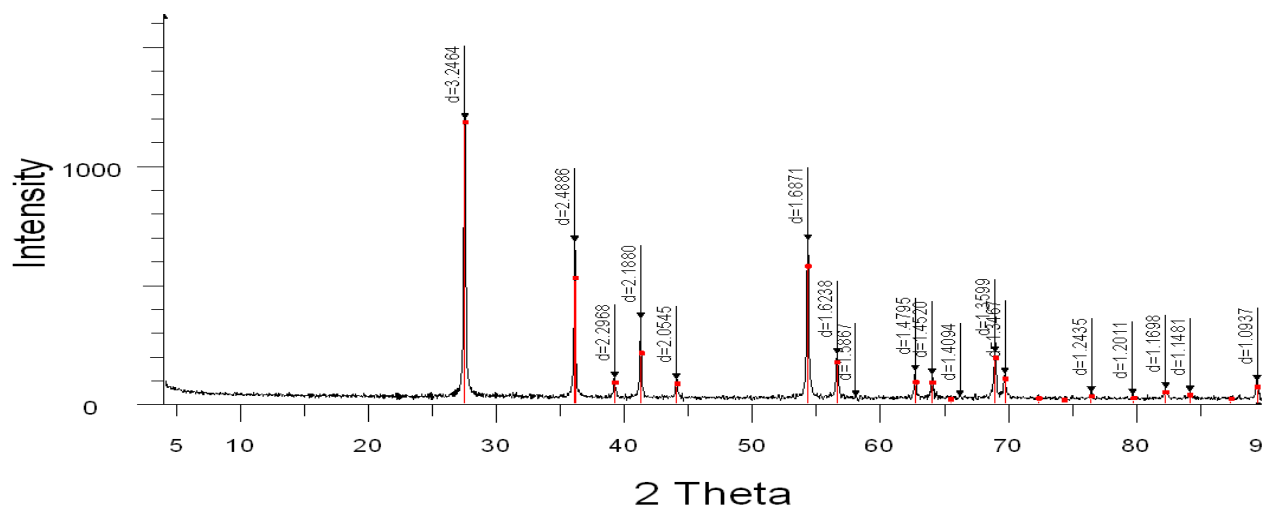


Рисунок 24 – Дифрактограмма кека солянокислотного выщелачивания титанового промпродукта

По данным электронной микроскопии (рисунок 25) примесные компоненты адсорбируются на поверхности частиц рутила.

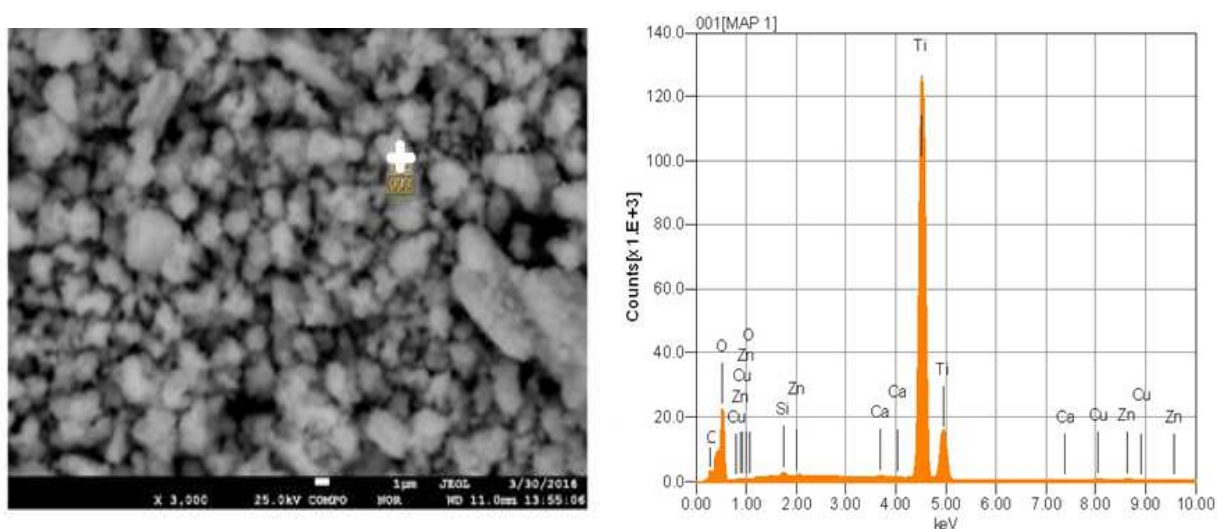


Рисунок 25 – СЕМ изображение кека солянокислотного выщелачивания титанового продукта и спектр его частицы

Кроме того, обнаружен углерод спецкокса, применяемого при углетермическом восстановлении титаномагнетитового концентрата (таблица 27).

Таблица 27 – Результаты зондового электронномикроскопического анализа кека солянокислотного выщелачивания титанового промпродукта

Минерал	Содержание, мас. %							
	Ti	O	C	Si	Cu	Ca	Zn	H*
Рутил	44,75	29,83						
Углерод спецкокса			1,71					
Кварц		0,44		0,22				
Оксид меди		0,19			0,76			
Перовскит	0,19	0,19				0,16		
Оксид цинка		0,15					0,62	
Вода*		20,8						2,6

*Определено расчетным путем

На рисунке 26 приведено изображение кека сернокислотного выщелачивания титанового промпродукта, сделанное в режиме обратно рассеянных электронов, и спектр одной из частиц.

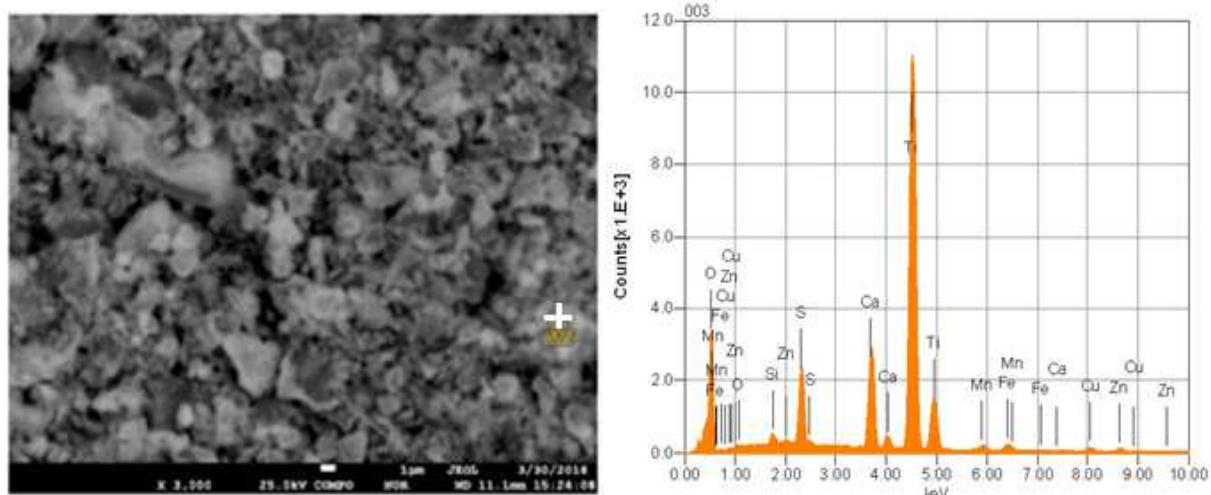


Рисунок 26 – СЕМ изображение кека сернокислотного выщелачивания титанового промпродукта и спектр его частицы

В таблице 28 представлены результаты зондового электронномикроскопического анализа данной частицы.

Анализы продуктов, полученных при выщелачивании титанового промпродукта серной кислотой при 100 °С показали, что при разных конечных рН пульпы образуется сильно гидратированный рутил. Надо отметить, что содержание примесных компонентов при этом выше, чем при выщелачивании соляной кислотой (таблица 26).

Таблица 28 – Результаты зондового электронномикроскопического анализа кека сернокислотного выщелачивания титанового промпродукта

Минерал	Содержание, мас. %									
	Ca	S	O	Ti	Si	Mn	Fe	Cu	Zn	H*
Гипс	4,18	3,44	6,63							
Перовскит	0,83		0,98	0,98						
Кварц			0,74	31,25	0,37					
Рутил			20,83							
Пирролюзит			0,43			0,73				
Гематит			0,40				0,96			
Оксид меди			0,20					0,82		
Оксид цинка			0,15						0,61	
Вода*			25,47							3,2

*Определено расчетным путем

Результаты опытов по выщелачиванию титанового промпродукта растворами азотной кислоты показали, что остаточное количество натрия, алюминия, кремния и кальция в кеке соответствует их содержанию в кеке солянокислого выщелачивания. Однако, содержание таких вредных примесей как марганец и железо на уровне 0,8 – 1,5 % (рисунок 27, таблицы 26,29) позволяет признать результаты выщелачивания примесей растворами азотной кислоты неудовлетворительными. Кроме того, в процессе выщелачивания образуется устойчивая суспензия аморфного диоксида титана, практически не фильтрующаяся.

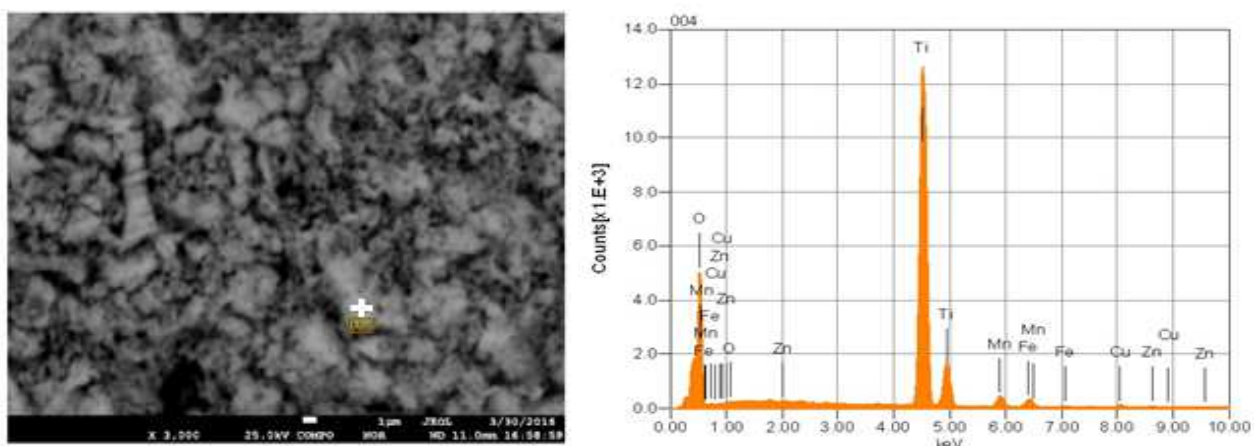


Рисунок 27 – СЭМО изображение кека азотного выщелачивания титанового промпродукта и спектр его частицы

Таблица 29 – Результаты зондового электронномикроскопического анализа кека азотнокислотного выщелачивания титанового промпродукта

Минерал	Содержание, мас. %						
	Ti	O	Mn	Fe	Cu	Zn	H*
Оксид титана	32,45	21,63					
Пирролюзит		1,10	1,87				
Гематит		0,53		1,28			
Оксид меди		0,12			0,51		
Оксид цинка		0,14				0,59	
Вода*		39,79					4,98
*Определено расчетным путем							

Полученный кек после промывания высушили при 105 °С до постоянного веса.

Как показал рентгенофазовый анализ кек азотнокислотного выщелачивания титанового промпродукта, в отличие от кеков выщелачивания соляной и серной кислотами, состоит из рутила и гексаоксида титана Ti_6O_{11} (рисунок 28).

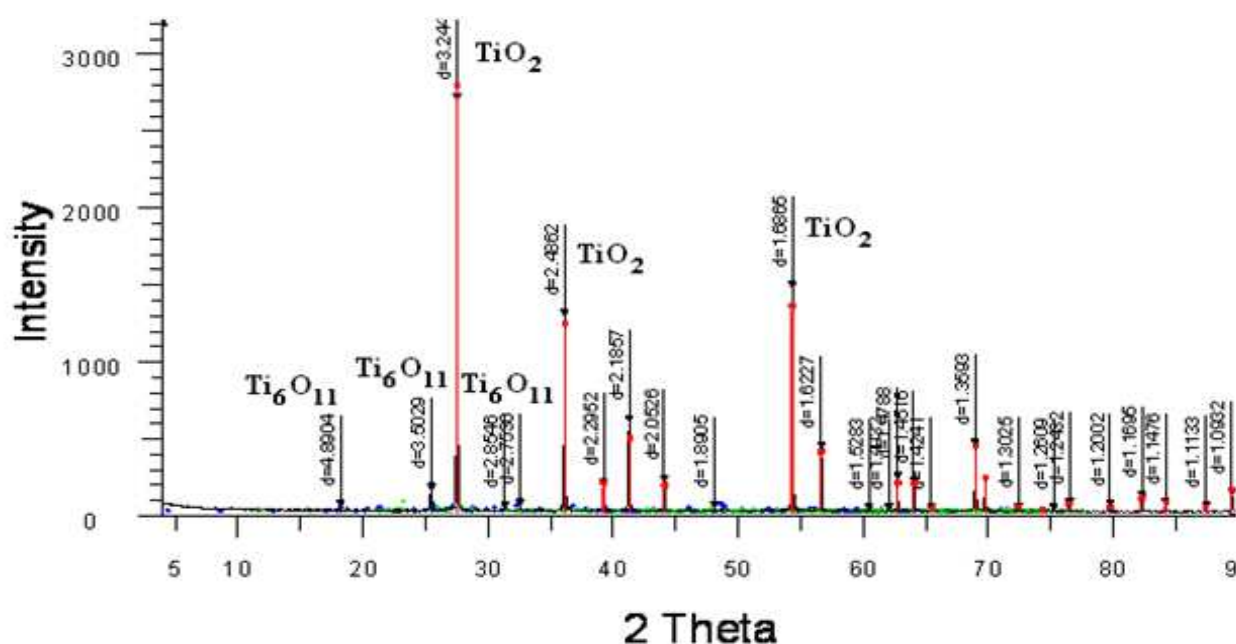
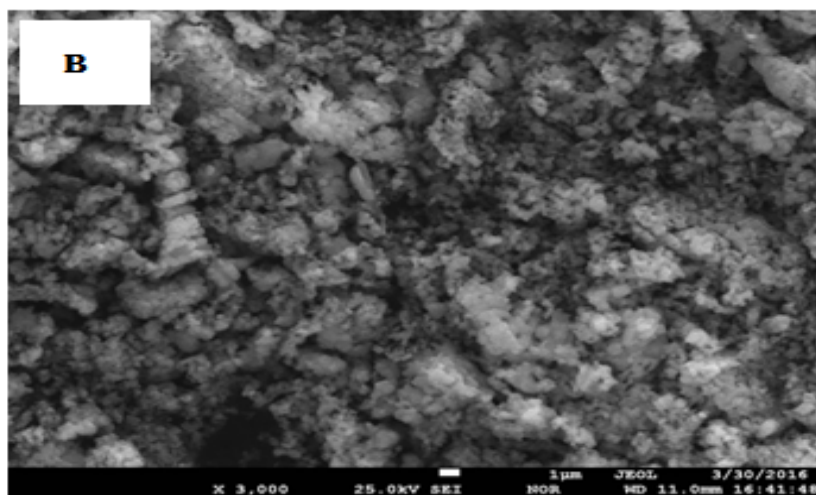
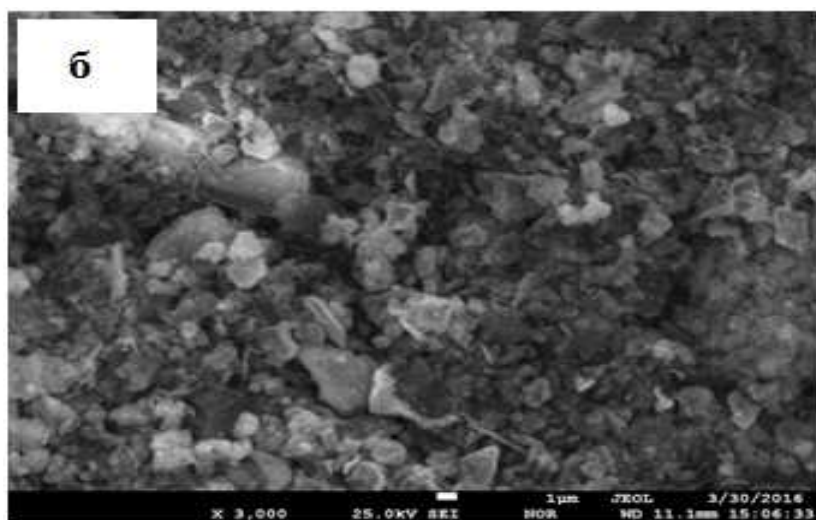
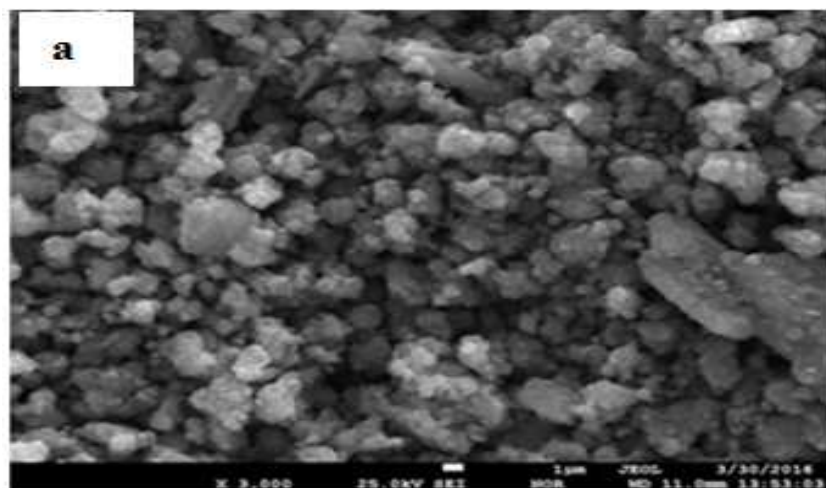


Рисунок 28 – Дифрактограмма кека азотнокислотного выщелачивания титанового промпродукта

Практическое значение имеет не только фазовый состав рутилового концентрата, но и его микроструктура.

Сравнение изображений SEI, полученных во вторичных электронах, кеков выщелачивания титанового промпродукта растворами соляной, серной и азотной кислот, показало отличия по структуре (рисунок 29).



а–HCl; б–H₂SO₄; в–HNO₃;

Рисунок 29 – SEI микроизображение кеков, полученных при обработке титанового промпродукта растворами кислот

Хорошо проявились различия в морфологии продуктов как следствие влияния природы кислоты. Видно, что значительная доля частиц рутила, полученного в солянокислой среде (рисунок 29, а) более однородна по размеру, чем частицы рутила, полученного в сернокислой среде (рисунок 29, б), а после обработки титанового промпродукта раствором азотной кислоты частицы оксидов титана представляют собой аморфные агрегаты (рисунок 29, в) [75, с. 31].

На рисунке 30 приведены показатели выщелачивания контролируемых примесей из титанового промпродукта растворами соляной, серной и азотной кислот при конечном рН пульпы $0,23 \div 0,24$, температуре кипения пульпы, продолжительности процесса 2 ч.

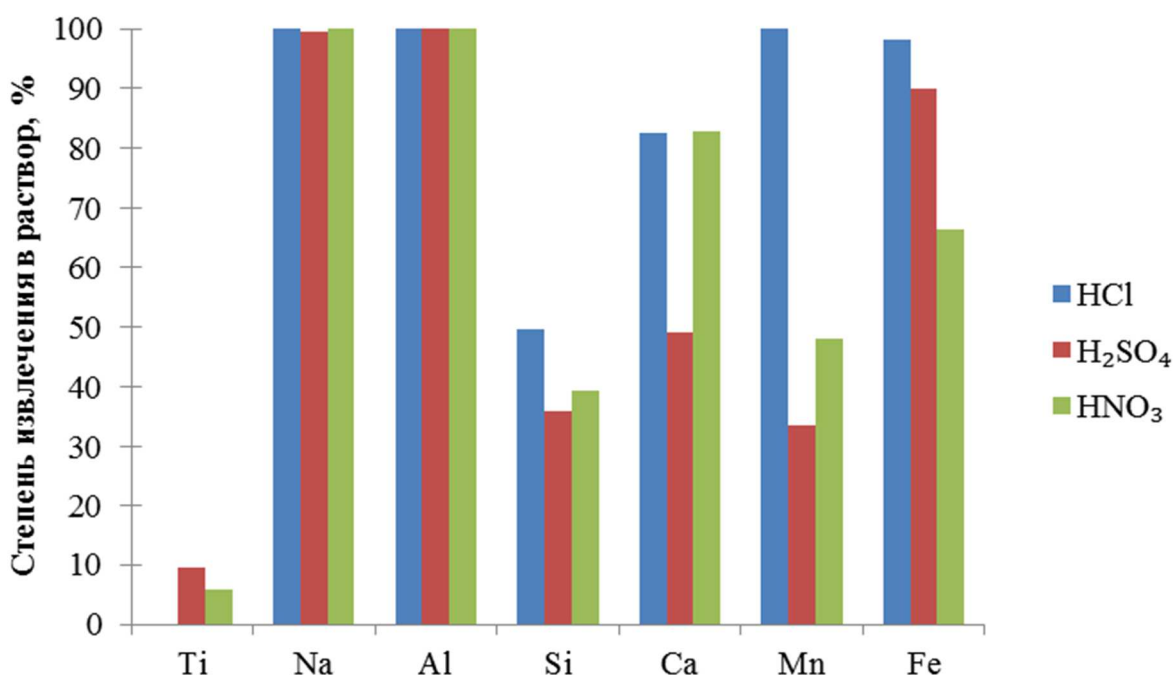


Рисунок 30 – Зависимость степени извлечения примесей из титанового промпродукта в раствор от типа кислоты

Из рисунка 30 видно, что результаты, полученные при выщелачивании титанового промпродукта раствором соляной кислоты, наиболее высокие. В связи с этим дальнейшие исследования проводили с использованием только соляной кислоты.

Таким образом, кеки выщелачивания титанового промпродукта растворами соляной и серной кислот представляют собой монофазный рутиловый концентрат, отличающийся степенью очистки от примесных компонентов. Кеки азотнокислотного выщелачивания имеют неоднородный фазовый состав и низкую степень очистки от железа.

3.2 Термодинамический анализ растворения примесей гидратированного диоксида титана

К пигментному диоксиду титана предъявляются жесткие требования по содержанию хромофорных примесей, сообщающих белому пигменту различную окраску даже при очень малых их содержаниях (таблица 30 [76]).

Цель исследований – определение условий максимальной очистки диоксида титана от хромофорных примесей при минимальных потерях титана с кислыми растворами.

Таблица 30 – Минимальное количество примесей (г на 1 г TiO₂), сообщающих диоксиду титана заметную окраску

Примесь	Минимальное содержание	Придаваемая окраска
Cr ₂ O ₃	1,5·10 ⁻⁶	Коричневато - желтая
CoO	7,0·10 ⁻⁶	Серовато-желтая
CeO ₂	1,5·10 ⁻⁵	Желтая
CuO	3,0·10 ⁻⁵	Серовато-желтая
Fe ₂ O ₃	3,0·10 ⁻⁵	Желтоватая
MnO	3,0·10 ⁻⁵	Серая
V ₂ O ₃	7,0·10 ⁻⁵	Серо-голубая
PbO	1,0·10 ⁻⁴	Серая

В работе [77] приводятся значения энергии Гиббса растворения соединений титана и оксида железа (II) в кислоте (таблица 31).

Таблица 31 – Значения энергии Гиббса реакций растворения титанатов и оксидов титана и железа в кислоте [77]

Соединение	ΔG, кдж/моль,			
	40	60	80	100
Na ₂ TiO ₃ + 2 HCl = TiO ₂ + 2 NaCl + H ₂ O	-185,594	-187,713	-189,688	-191,524
CaTiO ₃ + 2 HCl = CaCl ₂ + TiO ₂ + H ₂ O	-47,091	-49,049	-50,86	-52,528
FeTiO ₃ + 2 HCl = FeCl ₂ + TiO ₂ + H ₂ O	-6,635	-8,708	-10,762	-12,798
FeTi ₂ O ₅ + 2 HCl = FeCl ₂ + 2 TiO ₂ + H ₂ O	-10,376	-12,752	-15,179	-17,656
TiO ₂ + 4 HCl = 2 H ₂ O + TiCl ₄	185,203	180,665	176,39	172,371
FeO + 2 HCl = FeCl ₂ + H ₂ O	-40,358	-42,22	-43,932	-45,5
Fe ₂ O ₃ + 6 HCl = 2 FeCl ₃ + 3 H ₂ O	-11,444	-24,936	-38,594	-52,428

Из данных, приведенных в таблице 31, видно, что наиболее растворимы в кислоте титанаты натрия и магния, менее растворимы перовоксит и вюстит. Затруднения испытываются при растворении ильменита и гематита. Исходя из значения изобарно – изотермического потенциала диоксид титана в кислоте нерастворим. Согласно рентгенофазовому анализу (таблица 25) основная часть железа в титановом промпродукте присутствует в виде гематита, поэтому особое внимание следует уделять подбору условий кислотного выщелачивания, обеспечивающих наиболее полное извлечение железа в раствор. К таким

условиям относятся повышенные концентрации кислоты и ее расход на выщелачивание.

Из анализа данных таблицы 31 следует, что основные потери титана могут быть при разложении титанатов под действием кислоты. На основании исследований образования гидролизных форм Ti (IV) в зависимости от концентрации ионов водорода [78] проведен расчет концентрации ионов титана при значениях pH 0 и 0,2 (таблица 32).

Таблица 32 – Результаты расчета равновесных концентраций ионов титана (IV) при 25 °С

ион	pH=0		pH=0,2	
	концентрация		концентрация	
	моль/дм ³	г/дм ³ по TiO ₂	моль/дм ³	г/дм ³ по TiO ₂
TiOH ³⁺	0,75	60,0	0,15	12,0
Ti ⁴⁺	0,855	68,4	0,055	2,64
Ti(OH) ₂ ²⁺	0,42	33,6	0,02	1,64

Результаты расчета равновесных концентраций ионов четырехвалентного титана показали, что с увеличением концентрации раствора кислоты, используемой для очистки титанового промпродукта от примесей, возможны значительные потери титана с кислыми растворами.

Для снижения потерь титана применяют термогидролиз ионов в кипящей соляной кислоте [79].

Исследования проводили при температуре 95 – 100 °С и продолжительности опыта 2 ч. [80]. Результаты экспериментов приведены в таблице 33.

Из данных таблицы 33 видно, что выход кека при использовании при выщелачивании растворов соляной кислоты с концентрацией 18,4 и 20,4 % практически не изменяется и не зависит от соотношения Т:Ж. Увеличение концентрации кислоты до 22,3 % привело к некоторому снижению выхода кека, особенно при соотношении Т:Ж=1:6 с 70 до 66,5 %.

Анализ результатов исследования влияния концентрации растворов соляной кислоты и соотношения твердой фазы к жидкой на содержание примеси в очищенном продукте (таблица 33) показал, что с увеличением концентрации кислоты в растворе с 18,4 до 22,3 % при соотношении Т:Ж=1:8 содержание железа сохраняется на уровне 0,08 – 0,05 мас. % [80, с. 347].

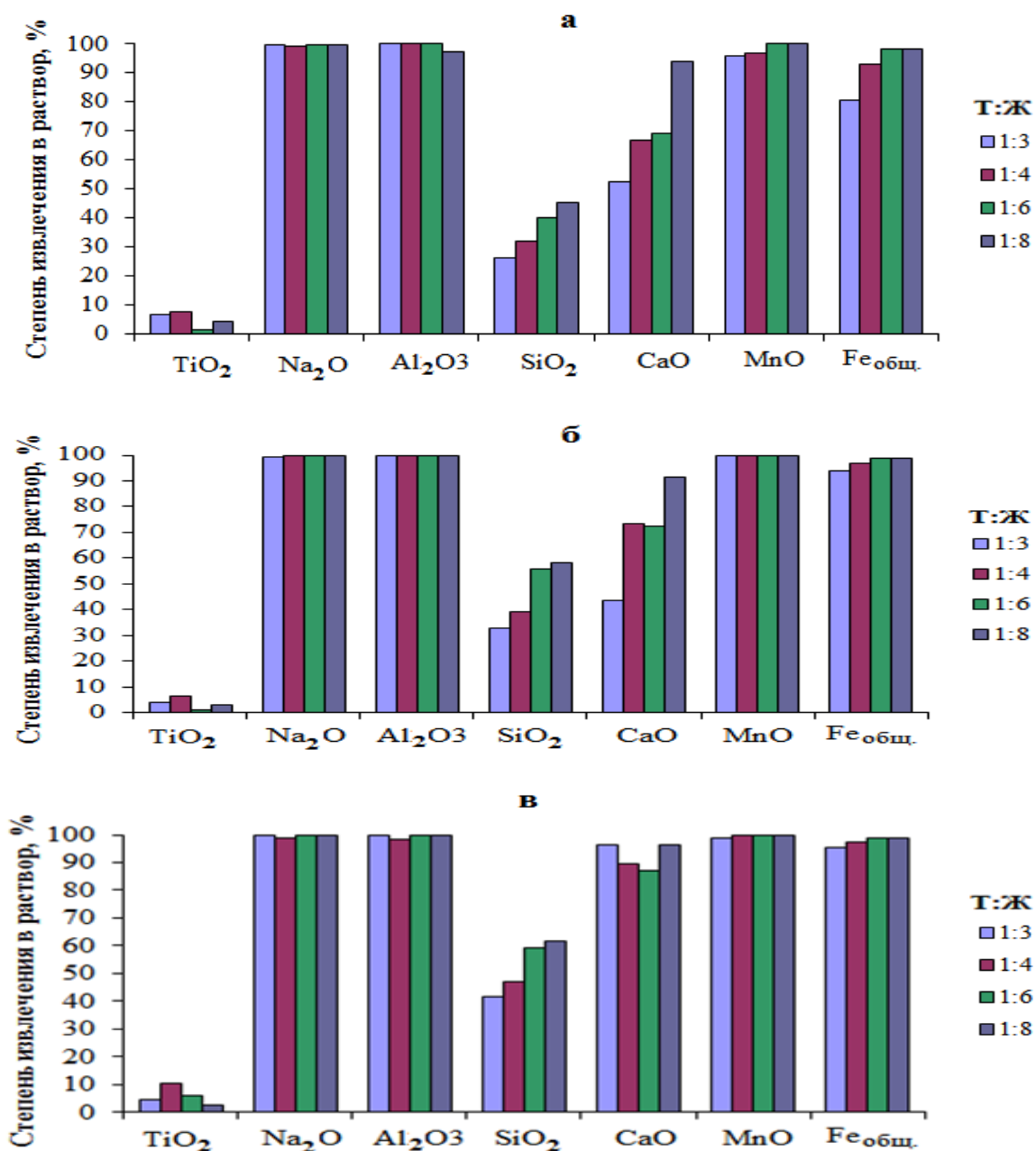
Использование для выщелачивания раствора кислоты с концентрацией 20,4 % при Т:Ж=1:8 позволило максимально увеличить содержание титана в очищенном продукте до 79,2 % по TiO₂, что соответствует формуле гидратированного рутила TiO₂·nH₂O, при этом значительно снизить содержание кремния, кальция и железа. Кроме того, в образце не обнаружены натрий, алюминий и марганец.

Таблица 33 – Влияние соотношения Т:Ж и концентрации соляной кислоты на изменение химического состава кека кислотного выщелачивания титанового промпродукта

Т:Ж	Остаточ. конц HCl в пульпе, %	Выход кека, %	Содержание компонентов, мас. %							
			TiO ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MnO	Fe _{общ}	Cl ⁻
Концентрация HCl 18,4 % (200 г/дм ³)										
Титановый промпродукт			53,5	14,06	0,34	0,84	0,55	1,04	3,29	н.о
1:3	6,1	69,8	73,8	0,076	н.о	0,86	0,39	0,059	0,69	2,30
1:4	6,4	70,2	72,4	0,116	н.о	0,79	0,27	0,046	0,34	2,38
1:6	6,8	70,6	76,8	0,043	н.о	0,69	0,25	н.о	0,09	2,56
1:8	7,2	70,5	74,8	0,023	0,013	0,63	0,048	н.о	0,08	2,03
Концентрация HCl 20,4 % (224 г/дм ³)										
Титановый промпродукт			53,5	14,06	0,34	0,84	0,55	1,04	3,29	н.о
1:3	6,6	69,1	76,5	0,098	н.о	0,79	0,47	н.о	0,32	2,41
1:4	6,8	70,0	73,4	0,049	н.о	0,71	0,22	н.о	0,16	2,31
1:6	7,2	69,3	78,6	н.о	н.о	0,52	0,23	н.о	0,06	2,37
1:8	7,7	67,3	79,2	н.о	н.о	0,50	0,20	н.о	0,05	2,25
Концентрация HCl 22,3 % (260 г/дм ³)										
Титановый промпродукт			53,5	14,06	0,34	0,84	0,55	1,04	3,29	н.о
1:3	7,4	67,8	77,3	0,05	н.о	0,70	0,30	0,21	0,24	2,60
1:4	7,7	68,3	72,1	0,03	0,009	0,63	0,09	н.о	0,13	2,36
1:6	8,0	66,5	77,6	н.о	н.о	0,50	0,11	н.о	0,07	2,15
1:8	8,4	67,7	79,1	н.о	н.о	0,46	0,03	н.о	0,05	2,00

Медь, свинец, хром не обнаружены. Чувствительность определения 10^{-3} мас. % или 10^{-5} г на 1 г исследуемого образца.

На рисунке 31 приведены результаты исследования влияния концентрации соляной кислоты и соотношения Т:Ж на выщелачивание примесных компонентов и титана в раствор.



Концентрация соляной кислоты, мас. %: **а** – 18,4; **б** – 20,4; **в** – 22,3;

Рисунок 31 – Влияние соотношения Т:Ж и концентрации соляной кислоты на степень извлечения компонентов титанового промпродукта в раствор

Из рисунка 31 видно, что, степень извлечения железа в раствор при выщелачивании титанового промпродукта повышается с увеличением

концентрации и расхода кислоты с 80,6 до 98,4 % при использовании 18,4 % кислоты и с 93,7 – 95,5 до 99,0 % при 20,4 и 22,3 % растворах соляной кислоты.

Присутствие части кремния в титановом промпродукте в виде оксида, характеризующегося низкой реакционной способностью, отрицательно влияет на его извлечение в раствор. Даже в сильноокислых растворах степень его извлечения меньше 60 %.

Низкая степень извлечения в раствор кальция при соотношения Т:Ж= 1:6 и ниже, взятом для выщелачивания соляной кислотой в интервале концентраций 18,4 – 22,3 % обусловлена тем, что в титановом промпродукте кальций связан в перовскит CaTiO_3 , для разложения которого необходима высокая концентрация и большой расход кислоты. Так, 96,5 % кальция переходит в раствор при выщелачивании 22,3 % раствором соляной кислоты при соотношении Т:Ж=1:8.

Надо отметить, что в исследуемом диапазоне концентраций кислоты и соотношения Т:Ж такие примеси, как натрий, алюминий, марганец и хром практически полностью переходят в раствор.

Вывод. Таким образом, проведенные исследования влияния концентрации кислоты и соотношения Т:Ж на степень очистки гидратированного диоксида титана от примесей показали, что при выщелачивании титанового промпродукта в условиях термогидролиза концентрация соляной кислоты 20,4 мас. % и соотношения Т:Ж=1:8 являются оптимальными. При этих условиях степень очистки от кремния 58,4, кальция 21,3, железа 99,0, натрия, хрома, марганца и алюминия свыше 99,5%, а содержание основной фазы $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 97,1 %.

3.3 Исследование кинетики растворения примесей гидратированного диоксида титана

Известно, [81] что термодинамика ограничивается лишь рассмотрением статики химических реакций – равновесий.

Термодинамика в принципе при наличии некоторых исходных данных может предсказывать эти равновесные состояния. Однако вопросы о том, в течение какого времени и каким путем совершаются те или иные процессы, находятся вне рамок термодинамики и время не входит в термодинамические уравнения.

Следует отметить, что процессы, протекающие в реальных системах, редко достигают состояния равновесия. Поэтому часто при возможности образования различных продуктов в действительности в преобладающей степени образуются вещества, которые получаются при наиболее быстро протекающих реакциях.

Между тем потребность практики требует знания закономерностей, определяющих протекание химических процессов во времени. Отличительной особенностью гетерогенных процессов является их сложность и многостадийность. Обычно гетерогенная реакция состоит, по меньшей мере, из трех стадий.

Первая стадия заключается в переносе реагирующих веществ к поверхности раздела фаз – реакционной зоне.

Второй стадией является собственно гетерогенная реакция.

На третьей стадии продукты реакции отводятся из реакционной зоны. Так как скорости процессов во всех стадиях пропорциональны величине поверхности, то скорости гетерогенных реакций должны зависеть от величины поверхности раздела фаз.

Цель исследований – определение оптимальной продолжительности кислотного выщелачивания и крупности частиц титанового промпродукта, обеспечивающих максимальное извлечение в раствор примесей, особенно хромофорных (марганец, железо, хром), при минимальных потерях диоксида титана.

Объектом исследований служил титановый промпродукт – кек водного выщелачивания спека низкотитанового шлака с содой. Как показали проведенные ранее исследования применение 20,4 % раствора соляной кислоты при отношении Т:Ж=1:8 и температуре 97-100 °С является оптимальным условиям кислотного выщелачивания примесей. Для получения достоверных результатов кислотное выщелачивание титанового промпродукта проводили как серию экспериментов с заданной различной продолжительностью процесса или с различным классом крупности частиц.

При исследовании влияния продолжительности воздействия раствора соляной кислоты при выщелачивании титанового промпродукта на поведение примесных компонентов и титана проведена серия экспериментов с разными временными периодами в интервале 20 – 140 мин при крупности частиц исходного материала + 40 -63 мкм.

Результаты экспериментов по определению оптимальной продолжительности кислотного выщелачивания примесей приведены на рисунке 32.

Результаты исследований показали, что натрий и алюминий полностью извлекаются в раствор за 30 – 40 мин процесса.

Растворимость железа и кальция увеличивается по прогрессивно возрастающей зависимости, при этом железо достигает степень извлечения в раствор 98 – 99 % за 120 мин, а кальций при этом только 75 %. Такое поведение кальция связано с тем, что часть кальция присутствует в титановом промпродукте в виде трудновскрываемого перовскита CaTiO_3 .

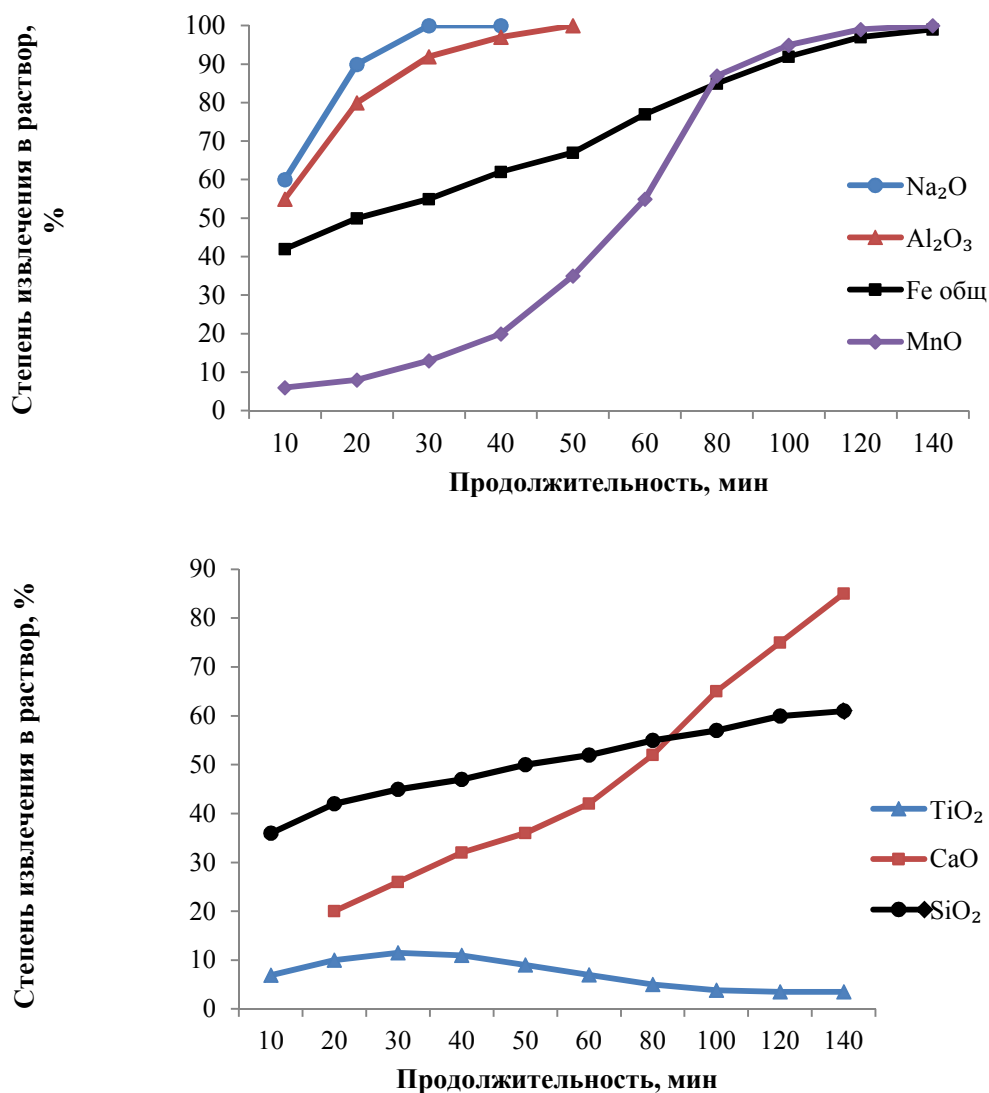


Рисунок 32 – Влияние продолжительности выщелачивания на извлечение примесей и титана из титанового промпродукта в раствор

При разложении соединений марганца раствором соляной кислотой отмечены затруднения в первые 10 мин. Дальнейшее ведение процесса приводит к резкому увеличению степени извлечения марганца в раствор и достигает максимального значения за 120 мин выщелачивания. Низкое извлечение кремния в раствор, не превышающее 60 %, объясняется тем, что в титановом промпродукте кремний, в основном, распределяется между алюмосиликатом натрия, магнийсиликатом натрия и диоксидом, при этом силикаты хорошо растворяются в растворах кислот, а диоксид кремния – плохо.

Анализ поведения титана в процесс кислотного выщелачивания титанового промпродукта показал, что в начале процесса в раствор переходит значительное количество диоксида титана. Максимальная степень извлечения в раствор (11,5 %) достигается через 30 мин. Далее в результате термогидролиза концентрация титана в растворе уменьшается и через 100 мин. достигает равновесия, при этом степень перехода титана в раствор составляет 3,5 %.

В таблице 34 показаны результаты извлечения основных примесей выщелачиванием 20,4 % раствором соляной кислоты при разных температурах и времени процесса.

Таблица 34 – Извлечения основных примесей выщелачиванием 20,4 % раствором соляной кислоты при разных температурах и времени процесса.

Т, °С	Степень извлечение, % (α), минут				Константа скорости K_c 10^{-3}мин^{-1}
	40 минут	80 минут	100 минут	120 минут	
FeTiO₃					
40	12 (0,12)	23 (0,23)	35 (0,35)	45 (0,45)	5,942
60	20 (0,2)	32 (0,32)	40 (0,4)	58 (0,58)	7,444
80	27 (0,27)	50 (0,5)	73 (0,73)	86 (0,86)	20,236
100	83 (0,83)	90 (0,9)	96 (0,96)	98 (0,98)	26,844
CaTiO₃					
40	9 (0,09)	13 (0,13)	21 (0,21)	30 (0,30)	3,165
60	15 (0,15)	25 (0,25)	33 (0,33)	46 (0,46)	5,378
80	23 (0,23)	31 (0,31)	42 (0,42)	60 (0,60)	7,607
100	35 (0,35)	54 (0,54)	68 (0,68)	75 (0,75)	12,098
SiO₂					
40	1,8 (0,018)	8 (0,08)	15 (0,15)	24 (0,24)	3,088
60	3,5 (0,035)	10 (0,1)	22 (0,22)	33 (0,33)	4,461
80	8 (0,08)	12 (0,12)	25 (0,25)	45 (0,45)	5,957
100	10 (0,1)	25 (0,25)	40 (0,40)	60 (0,60)	9,587

Результаты изучения влияния температуры и времени на скорость выщелачивания процесса основных примесей продукта приведены на рисунке 33.

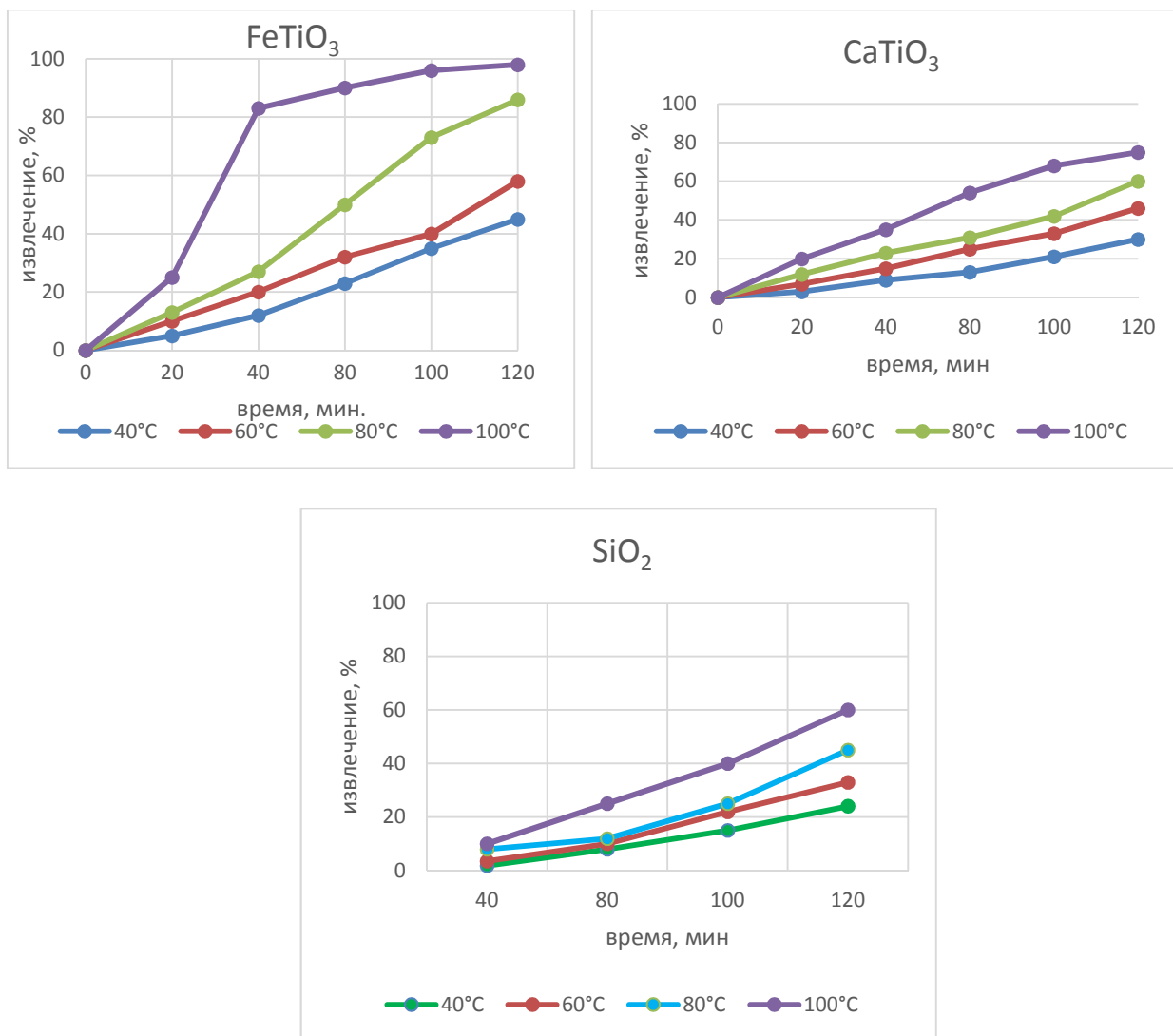


Рисунок 33 – Влияния температуры на скорость выщелачивания процесса основных примесей продукта

Из рисунка видно, что по мере увеличения температуры удаление примесей из продукта также увеличивается. Эффективность выщелачивания примесей достигается при выщелачивании продукта при 100 °С, в течении 2 часов.

По полученным данным из таблицы 34 построены кинетические кривые взаимодействия примесей с 20,4 % соляной кислотой. с коэффициентами регрессии наименьших квадратов (рисунок 34.1).

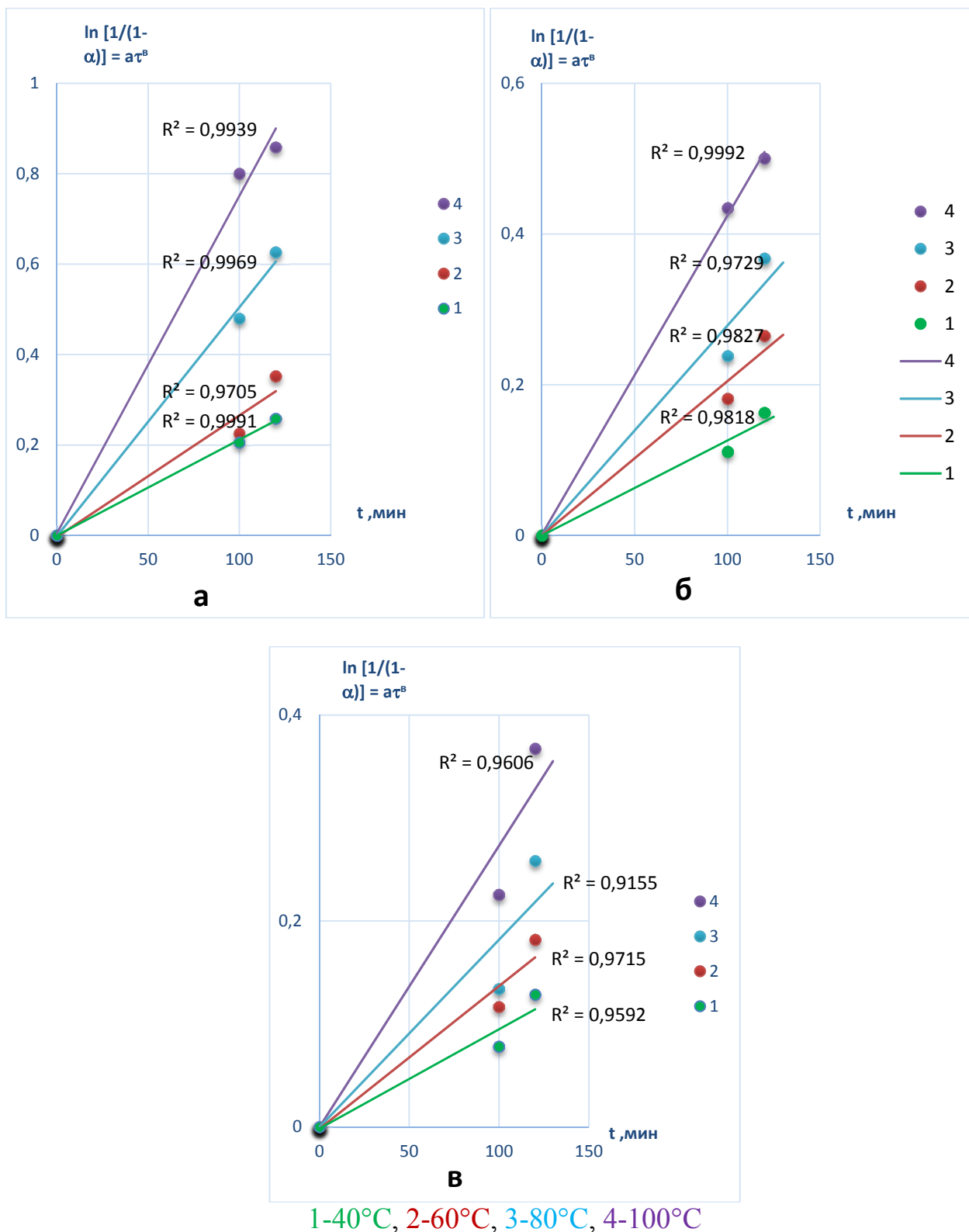


Рисунок 34.1 - Кинетические кривые взаимодействия
 а) FeTiO_3 , б) CaTiO_3 , в) SiO_2 с 20,4% соляной кислотой

По полученным данным построен график зависимости $\lg K - 1/T$, по которому определена энергия активации (рисунок 34.2).

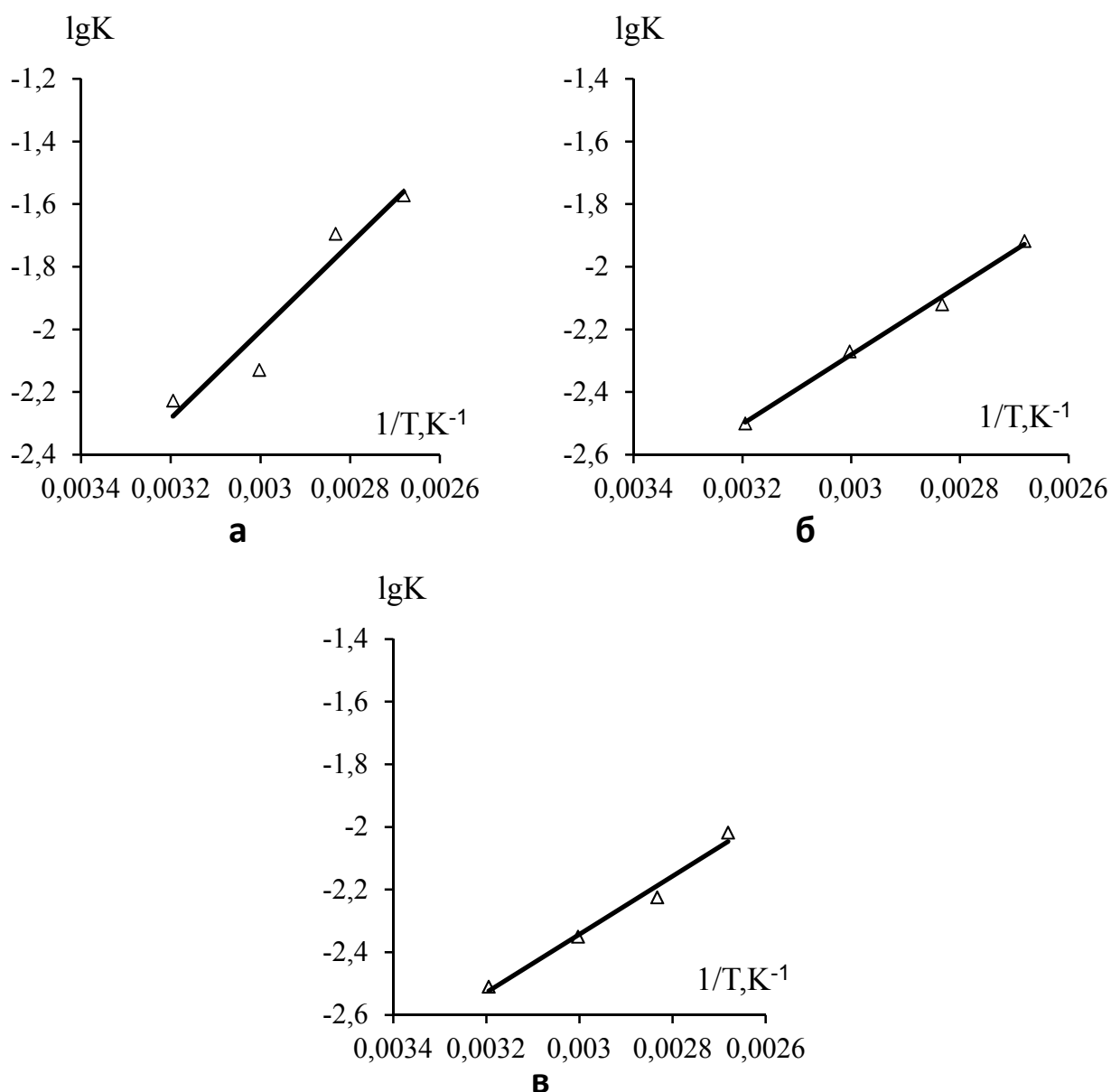


Рисунок 34.2 – Зависимости lgK от 1/T; а) FeTiO₃, б) CaTiO₃, в) SiO₂

Коэффициент наклона кривой для FeTiO₃ tg φ = 1,395, CaTiO₃ tg φ = 1,107, SiO₂ tg φ = 0,929.

Расчёты кажущейся энергии активации выполнены по уравнению Аррениуса:

$E_{\text{акт}} = 26,68$ кдж/моль для FeTiO₃; $E_{\text{акт}} = 21,17$ кдж/моль для CaTiO₃; ; $E_{\text{акт}} = 17,76$ кдж/моль для SiO₂.

Константа скорости выщелачивания:

а) FeTiO₃ – при 40°C была равной $5,942 \cdot 10^{-3}$ мин⁻¹, при 100°C увеличилась до $26,84 \cdot 10^{-3}$ мин⁻¹;

б) CaTiO₃ – при 40°C была равной $3,16 \cdot 10^{-3}$ мин⁻¹, при 100°C увеличилась до $12,1 \cdot 10^{-3}$ мин⁻¹;

в) SiO₂ – при 40°C была равной $3,08 \cdot 10^{-3}$ мин⁻¹, при 100°C увеличилась до $9,587 \cdot 10^{-3}$ мин⁻¹;

Таким образом, величина кажущейся энергии активации процесса растворения основных примесей в соляной кислоте равна FeTiO_3 26,68 кдж/моль, CaTiO_3 21,17 кдж/моль, SiO_2 17,76 кдж/моль, что указывает на протекание реакции в диффузионной области. Можно заключить что процесс растворения лимитируется скоростью внутренней диффузии.

Термодинамический и кинетический анализы очистки гидратированного титана от примесей показали, что особое внимание следует уделять подбору условий кислотного выщелачивания, времени и температуры, обеспечивающих наиболее полное извлечение примесей в раствор.

3.4 Определение оптимальной крупности частиц на степень перехода примесей в раствор

Исследования проводили в интервале классов крупности от -40 до +63 мкм 20,4 % раствором соляной кислоты при температуре 97-100 °С, соотношении Т:Ж=1:8 и продолжительности 120 мин. Для сравнения приведены результаты выщелачивания исходного титанового промпродукта с крупностью частиц 80 % -63 мкм.

На рисунке 35 приведены зависимости степени кислотного выщелачивания контролируемых примесей от размера частиц, из которых видно, что степень выщелачивания натрия, алюминия, магния, хрома, марганца и железа мало зависят от крупности частиц материала, что связано с хорошей растворимостью их соединений в кислых растворах.

В то же время размер частиц титанового промпродукта имеет значительное влияние на выщелачивание кальция. С уменьшением размера частиц до 40 мкм и меньше степень выщелачивания резко возрастает с 77,5 до 97,7 %.

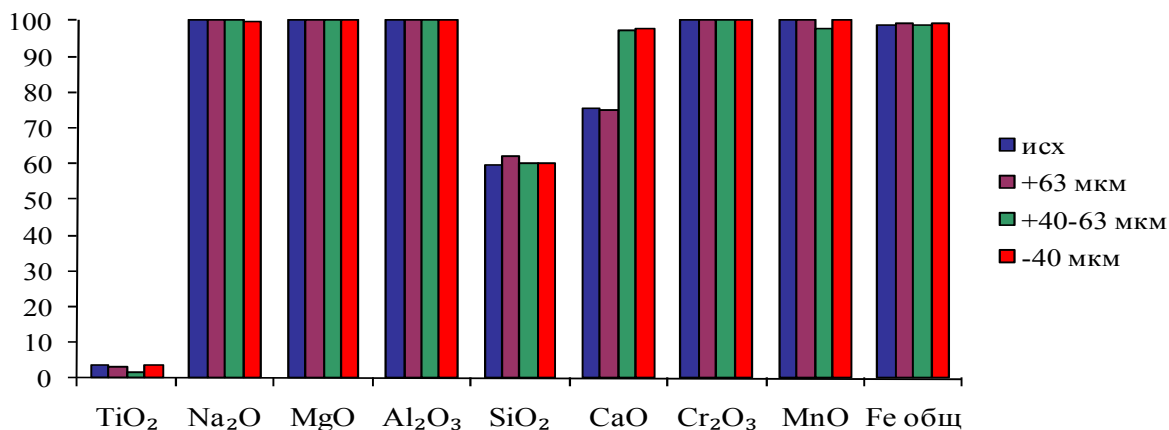


Рисунок 35 - Влияние крупности частиц титанового промпродукта на степень извлечения примесей в раствор при кислотном выщелачивании

Анализ результатов экспериментов, приведенных в таблице 35, показал, что содержание хромофорных примесей в очищенном титановом промпродукте с различной крупностью мало различается, поэтому доизмельчение необходимо проводить при повышенных требованиях потребителя по содержанию кальция и железа.

Выводы по 3 разделу

1. Термодинамический и кинетический анализы очистки гидратированного титана от примесей показали, что особое внимание следует уделять подбору условий кислотного выщелачивания, времени и температуры, обеспечивающих наиболее полное извлечение примесей в раствор. К таким условиям относятся повышенные концентрации кислоты и ее расход на выщелачивание. С увеличением концентрации кислоты в растворе с 18,4 до 22,3 % при соотношении Т:Ж=1:8 содержание железа сохраняется на уровне 0,08 – 0,05 мас. %.

2. Растворимость железа и кальция увеличивается по прогрессивно возрастающей зависимости, при этом железо достигает степень извлечения в раствор 98 – 99 % за 120 мин, а кальций при этом только 75 %.

3. Выявлено, что в начале процесса в раствор переходит значительное количество диоксида титана. Максимальная степень извлечения в раствор (11,5 %) достигается через 30 мин. Далее в результате термогидролиза концентрация титана в растворе уменьшается и через 100 мин. достигает равновесия, при этом степень перехода титана в раствор составляет 3,5 %.

Использование для выщелачивания раствора кислоты с концентрацией 20,4 % при Т:Ж=1:8 позволило максимально увеличить содержание титана в очищенном продукте до 79,2 % по TiO_2 , что соответствует формуле гидратированного рутила $TiO_2 \cdot nH_2O$, при этом значительно снизить содержание кремния, кальция и железа. Кроме того, в образце не обнаружены натрий, алюминий и марганец.

Таблица 35 – Влияние крупности частиц при кислотном выщелачивании на содержание примесей в промытом титановом промпродукте

Продукт	Содержание контролируемых компонентов, мас. %										
	TiO ₂	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cl ⁻	CaO	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe _{общ}	H ₂ O
Титановый промпродукт											
Исходный	53,5	14,06	0,40	0,34	0,84	0,007	0,55	0,02	1,04	3,29	22,2
Кек	79,2	н.о	н.о	н.о	0,50	2,25	0,20	н.о	н.о	0,055	21,3
Класс + 63 мкм											
Исходный	53,9	14,14	0,37	0,31	0,78	0,012	0,49	0,02	0,91	3,09	20,3
Кек	80,2	н.о	н.о	н.о	0,44	1,68	0,18	н.о	н.о	0,035	13,1
Класс + 40 - 63 мкм											
Исходный	53,4	14,32	0,42	0,32	0,76	0,011	0,54	0,007	1,03	3,32	20,7
Кек	77,3	н.о	н.о	н.о	0,48	1,56	0,02	н.о	н.о	0,036	19,2
Класс - 40 мкм											
Исходный	53,6	14,32	0,36	0,32	0,83	0,012	0,59	0,003	1,12	3,33	22,1
Кек	76,5	0,04	н.о	н.о	0,49	1,75	0,02	н.о	н.о	0,038	18,1

4 ПОЛУЧЕНИЕ ПИГМЕНТНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА

4.1 Очистка гидратированного диоксида титана от примесей

Гидратированный диоксид титана, полученный в ходе экспериментов по кислотному выщелачиванию титанового промпродукта, по содержанию некоторых примесей (кремний, железо, кальций) превышает по уровню содержания примесей промышленного пигментного диоксида титана, состав образцов которых приведен в таблице 36.

Таблица 36 – Примесный состав диоксида титана и промышленных образцов пигмента TiO₂

Продукт	Содержание примеси, ppm						
	Fe	Cr	Mg	Mn	Ca	Si	Na
Гидратированный диоксид титана	360	<10	<10	<10	140	2243	<10
Образец А анатаз	<11	<63	458	<16	147	855	57
Образец Б рутил	12	<13	300	<7	112	386	110

Анализ данных таблицы 36 показал, что полученный после кислотного выщелачивания титанового промпродукта гидратированный диоксид титана отличается высоким содержанием кремния и железа, при этом содержание натрия, хрома и магния ниже, чем в образцах промышленных коммерческих пигментов.

С целью определения вещественного состава гидратированного диоксида титана проведен рентгеноспектральный микроанализ, так как содержание примесей намного ниже предела чувствительности рентгенофазового анализа.

На рисунке 36 приведены спектр и изображение частиц кека солянокислотного выщелачивания титанового промпродукта после дополнительной очистки, полученное во вторичных электронах.

Обработанные результаты зондового электронно-микроскопического анализа частиц гидратированного диоксида титана приведены в таблице 36.

Как следует из обработанных данных кремний присутствует в виде алюмосиликата натрия типа, канкрениита и оксида, а железо входит в состав аносовита.

Из SEI изображения видно, что после кислотной обработки гидратированный диоксид титана имеет однородную структуру.

На рисунке 37 представлена карта пространственного распределения элементов, из которой видно, что среди частиц титановой кислоты (гидратированного диоксида титана) расположены частицы титана натрия не прошедшие стадию конверсии.

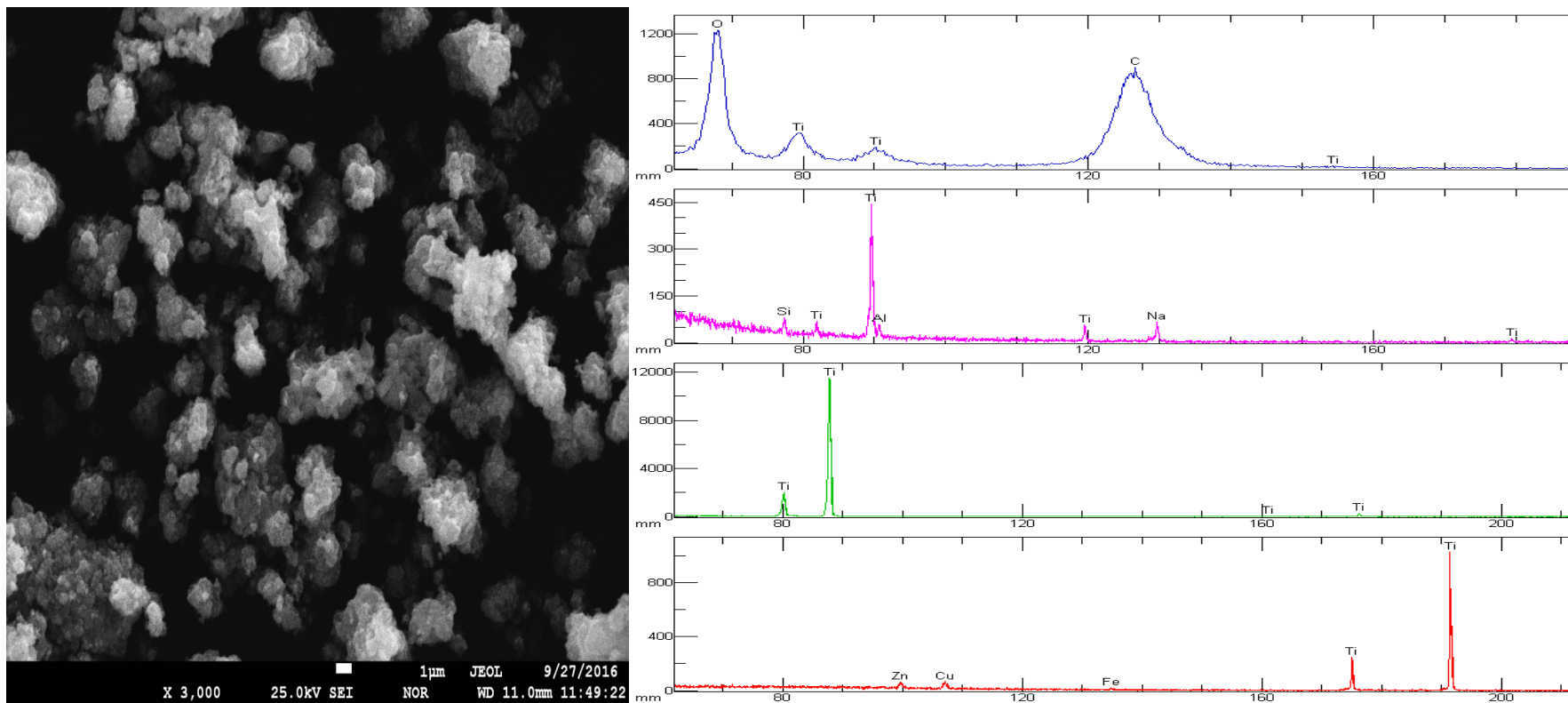


Рисунок 36 – SEI изображение и спектр частиц кека солянокислотного выщелачивания титанового промпродукта

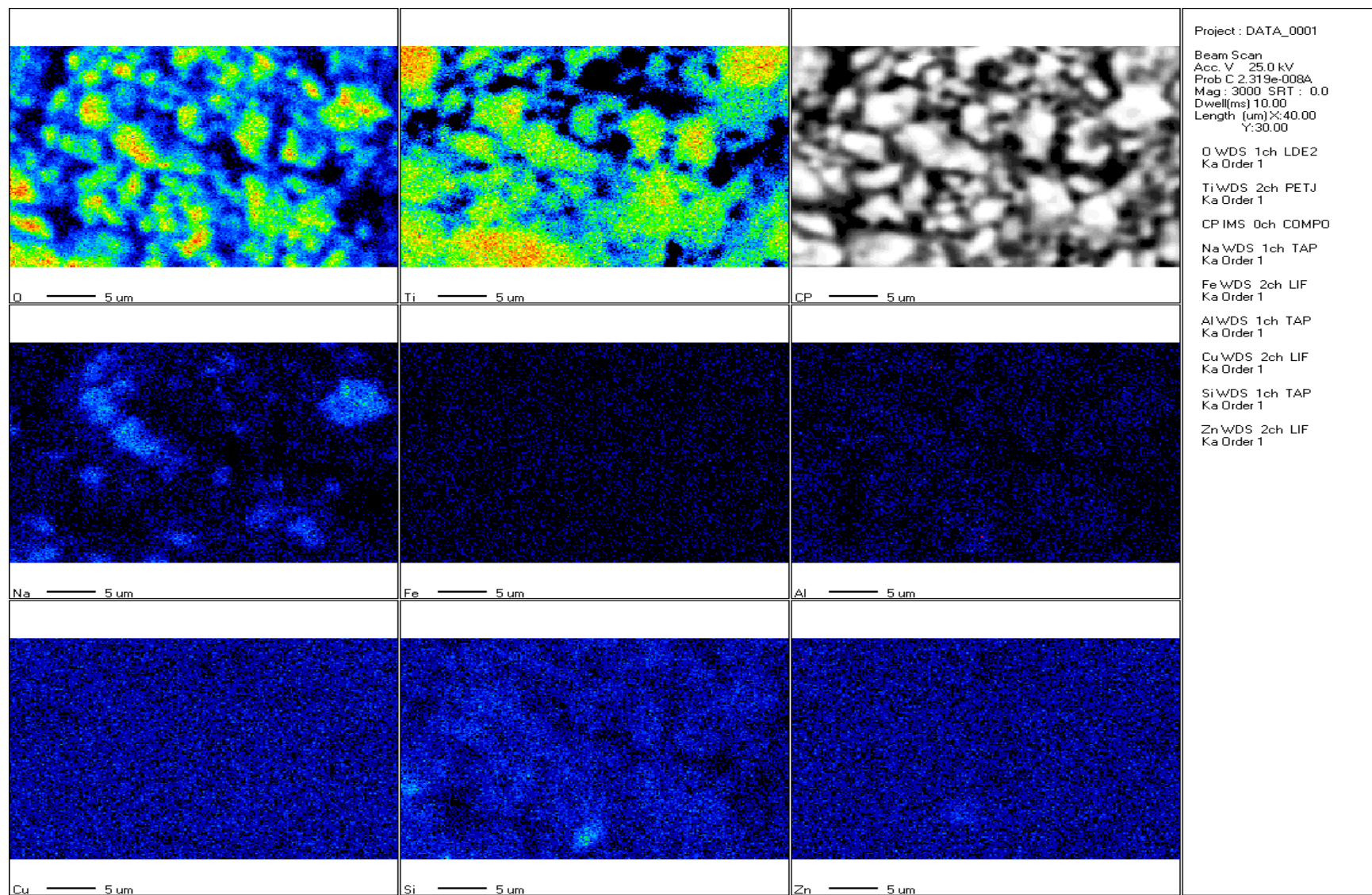


Рисунок 37 - Карта пространственного распределения элементов

Таблица 37 – Результаты зондового электронномикроскопического анализа кека выщелачивания титанового промпродукта после дополнительной очистки

Минерал	Содержание, мас.%								
	O	Na	Al	Si	Ti	Fe	Cu	Zn	H *
Алюмосиликат натрия	0,30	0,24	0,23	0,08					
Титанат натрия	1,57	1,51			1,57				
Аносовит	0,69				0,83	0,19	0,55	0,41	
Метатитановая кислота	38,5				38,5				1,60
Диоксид кремния	0,10			0,10					
Гидратная вода *	13,01								1,62

* Определено расчетным путем

Цинк, медь и железо в виде аносовита распределены по всей поверхности титаносодержащих фаз.

Кремний в составе алюмосиликата натрия и оксида не образуют отдельных частиц, а находятся в тонком проращении с частицами метатитановой кислоты и титаната натрия, что характерно для “внутренних” примесей [82]. Для того, чтобы отделить “внутренние” примеси необходимо разрушить сростки, что достигается тонким измельчением материала, обработкой активным агентом при повышенных или пониженных температурах. В качестве активного агента для разложения ряда минералов используют растворы кислот.

4.1.1 Изучение влияния скорости нагрева кислоты и степень очистки от кремния

Целью исследования является изучение влияния скорости нагрева пульпы метатитановой кислоты в растворе соляной кислоты на степень очистки от кремния.

Исследования проводили с использованием 20,4 % раствора соляной кислоты при соотношении твердого к жидкому равному 1:8. Продолжительность нагрева измеряли до достижения температуры кипения пульпы 106 °С, с последующей выдержкой в течение 2 ч. Осадки промывали репульпацией горячей водой [80, с. 348].

Эффективность очистки гидратированного диоксида титана от кремния и других примесей оценивали по их содержанию в диоксиде титана, полученного в результате прокаливания при 1000 °С.

На рисунке 38 представлены зависимости остаточного содержания кремния в диоксиде титана после кислотной обработки от скорости нагрева пульпы.

Из рисунка 38 видно, что с увеличением скорости нагрева пульпы при кислотном выщелачивании содержание кремния в гидратированном диоксиде титана уменьшается и при скорости нагрева пульпы 50 град/мин содержание кремния достигает допустимой величины для пигментного диоксида титана (таблица 37).

Изменение скорости нагрева пульпы благоприятно влияет на чистоту диоксида титана по такой вредной примеси, как железо. На рисунке 39 приведена зависимость остаточного содержания железа в диоксиде титана от скорости нагрева пульпы, из которого видно, что при скорости нагрева пульпы 50 град/мин содержание железа снижается до 9 ppm, что ниже содержания железа в товарном пигментном диоксиде титана (таблица 35).

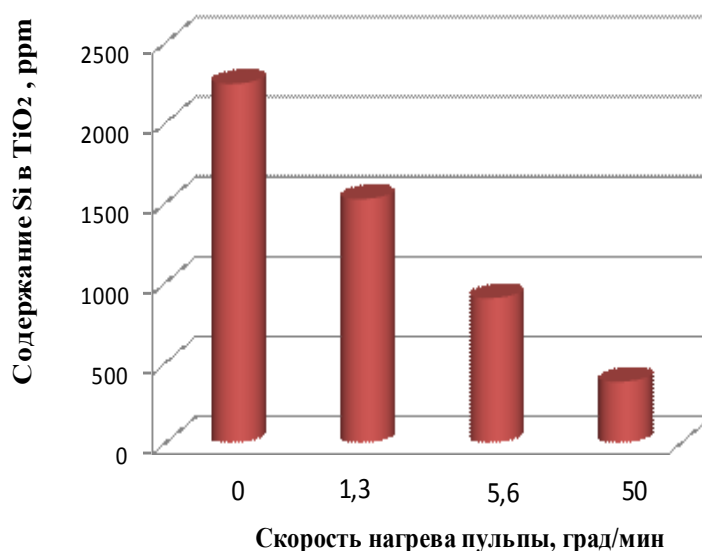


Рисунок 38 – Зависимость остаточного содержания кремния в диоксида титана от скорости нагрева пульпы при кислотном выщелачивании

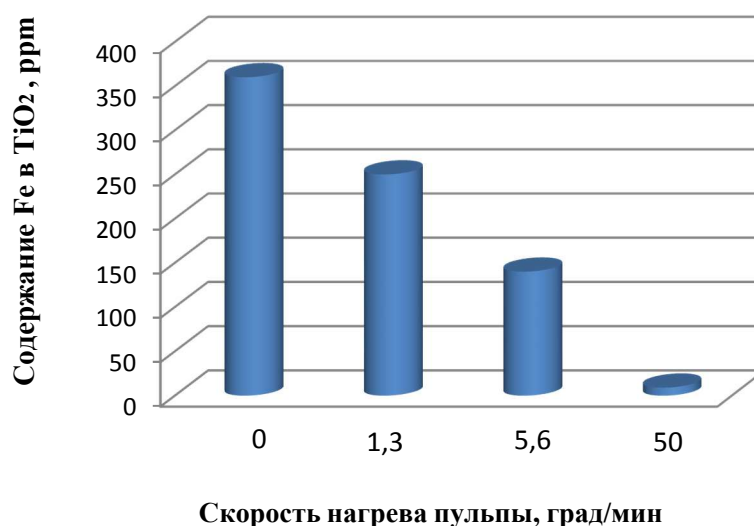


Рисунок 39 – Зависимость остаточного содержания железа в диоксиде титана от скорости нагрева пульпы при кислотном выщелачивании

В таблице 38 приведены данные потерь при прокаливании гидратированного диоксида титана, полученного в результате кислотного выщелачивания с различной скоростью нагрева пульпы и содержание диоксида титана и примесей, установленных рентгенофлуоресцентным методом.

Таблица 38 – Влияние скорости нагрева пульпы при кислотном выщелачивании на содержание основного вещества и примесей в диоксиде титана

Скорость нагрева пульпы, град/мин.	П.п.п. гидратированного TiO_2 , %	Содержание компонентов, мас. %						
		TiO_2	Al	Ca	Zr	Nb	Na	O
Исх	12,8	99,070	0,008	0,010	0,188	0,082	<0,001	0,381
1,3	9,4	99,199	0,021	<0,001	0,173	0,082	0,037	0,311
5,6	8,7	99,413	<0,001	<0,001	0,158	0,075	0,022	0,224
50,0	7,6	99,658	<0,001	<0,001	0,127	0,062	<0,001	0,115

Из данных таблицы 38 видно, что при нагреве солянокислой пульпы гидратированного диоксида титана с высокой скоростью нагрева степень очистки конечного продукта – диоксида титана - от примесей натрия, алюминия и кальция достигает практически 100 %.

Надо отметить, что ниобий и цирконий в гидратированном диоксиде титана присутствуют в виде пентаоксида ниобия Nb_2O_5 и диоксида циркония ZrO_2 , которые мало растворимы в кислотах.

Некоторое снижение содержания циркония и ниобия в диоксиде титана наблюдается при выщелачивании соляной кислотой при высокой скорости нагрева пульпы (таблица 37).

Таким образом, совокупность таких факторов как высокая скорость нагрева пульпы, концентрация раствора соляной кислоты и проведения процесса кислотной обработки при температуре кипения пульпы позволяет очистить диоксид титана от кремния и железа до содержания соответствующего нормам пигментного диоксида титана.

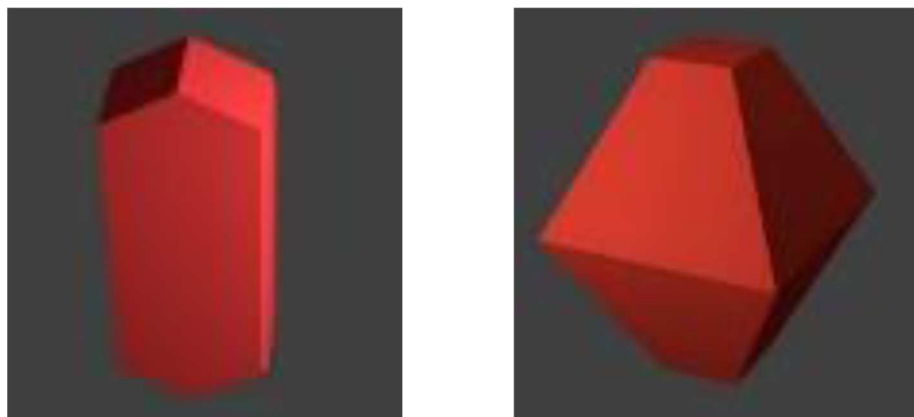
4.2 Исследование фазовых превращений в процессе дегидратации гидратированного диоксида титана

В соединениях титан проявляет степени окисления +4, +3, реже +2. Известны оксид двухвалентного титана TiO_2 золотисто-желтого [83] или черного цвета [85] и темно-фиолетовый оксид трехвалентного титана Ti_2O_3 [84].

Диоксид титана существует в виде трех модификаций [86]: брукит белого цвета ромбической сингонии, бесцветный или синий рутил и анатаз коричнево-черного цвета.

Рутил и анатаз относятся к тетрагональной сингонии и структурно являются альтернативными формами с координацией 6:3, то есть в них каждый

атом титана окружен шестью атомами кислорода, а каждый атом кислорода в свою очередь - тремя атомами титана [87]. На рисунке 40 представлено изображение кристаллов рутила и анатаза [88].



Рутил

Анализ

Рисунок 40 – Схематическое изображение кристаллических форм диоксида титана

Как в рутиле, так и в анатазе каждый атом находится в центре октаэдра. Октаэдры расположены таким образом, что каждый атом кислорода принадлежит трем октаэдрам. В анатазе на один октаэдр приходится четыре общих ребра, в рутиле – два. Вследствие более плотной упаковки ионов в кристалле рутила увеличивается твердость (абразивность), снижается фотохимическая активность [89].

Надо отметить, что оксиды титана, как правило, получают при прокатке гидратированного диоксида титана.

Гидратированный диоксид титана $TiO_2 \cdot 2H_2O$ – ортотитановая кислота – образуется на холоду при действии на раствор, содержащий катионы $Ti(IV)$, какой-либо солью слабой кислоты или едкими щелочами и аммиаком.

Свежеосажденная ортотитановая кислота хорошо растворяется в разбавленных минеральных и сильных органических кислотах. Практически не растворяется в растворах щелочей. Легко пептизируется с образованием устойчивых коллоидных растворов. При длительном кипячении переходит в метатитановую кислоту $TiO_2 \cdot H_2O$, малорастворимую в разбавленных кислотах [90].

По сведениям [91] структура образующегося при старении диоксида титана определяется условиями осаждения. При осаждении аммиаком из солянокислых растворов при $pH < 2$ диоксид титана имеет структуру рутила, при $pH 2-5$ – структуру анатаза. При $pH > 7$ осадки диоксида титана рентгеноаморфные.

Известно [92], что температурный режим воздействия на твердые тела влияет на их кристаллическую структуру. В связи с этим представляет

практический интерес исследование влияния термической обработки гидратированного оксида титана на свойства образующегося оксида титана.

В работе [93] термографическим методом анализа исследовали процесс обезвоживания ортотитановой кислоты $TiO_2 \cdot 2H_2O$. На кривой ДТА зафиксировано два экзотермических эффекта – при 500 и 690 °С. Рентгенофазовым методом анализа установлено, что при 500 °С образуется неустойчивая, менее выраженная модификация анатаза, образец после прокаливания при 700 °С содержит смесь анатаза и рутила, а при прокалке при 900 °С образец содержит монофазу рутила.

По данным [94] при переработке титановых шлаков аммиачным способом образуется титанат аммония, при прокалке которого при 350°С в течение 4 ч образуется пигментный диоксид титана в форме анатаза с размером частиц <44-37 мкм.

Экспериментальные результаты [98] по разложению титанового шлака растворами гидроксида натрия с последующей трансформацией титаната натрия в ортотитановую кислоту H_4TiO_4 воздействием раствора серной кислоты при рН 0,3, температуре 105 °С в течение 5 ч показали, что прокалка полученного продукта при 450 °С обусловила образование анатаза с размером частиц 0,5-1,0 мкм.

Другой способ получения пигментного диоксида титана из богатого титанового шлака [95] включает разложение шлака в плаве гидроксида натрия. Образующийся титанат натрия растворяют в серной кислоте. После очистки из раствора термогидролизом выделяют осадок метатитановой кислоты H_3TiO_3 , который прокаливают при 800 °С с получением хорошо раскристаллизованного анатаза со средним размером частиц около 0,2 мкм.

По новой технологии для промышленного получения качественного пигментного диоксида титана [96] спек титанового шлака с гидроксидом натрия после водного выщелачивания растворяли в соляной кислоте, подвергали гидролизу при низкой температуре для выделения ортотитановой кислоты $TiO_2 \cdot 2H_2O$. Полученный осадок растворяли в 5М соляной кислоте. После экстракционного удаления железа с применением аминного экстрагента рафинат подвергали высокотемпературному гидролизу с получением метатитановой кислоты, которую прокаливали при 650 °С в течение 2 ч с получением пигментного диоксида титана в форме анатаза с размером сферических частиц 0,3-0,5 мкм.

Известен гидрометаллургический способ получения пигментного диоксида титана из ильменита [97], включающий выщелачивание руды раствором соляной кислоты, разделение титана и железа методом двухстадийной экстракции. На первой стадии с использованием фосфорорганического экстрагента, на второй – аминсодержащего экстрагента. Проводят гидролиз второго рафината, содержащего титан. После прокаливания продукта гидролиза в муфельной печи при 920 °С в течение 90 мин образуется кристаллический рутил. После размолла получается пигментный диоксид титана с размером частиц около 250 нм.

Анализ научно-технической и патентной литературы показал, что на температурный режим прокалики гидратированного оксида титана в значительной степени влияют не только условия термогидролиза, но и условия вскрытия исходного сырья, отделения титана от примесных компонентов (природа реагентов, температура ведения процессов и т.д.). Так, в приведенных выше исследованиях температура образования анатаза из продукта термогидролиза варьируется от 450 до 800 °С.

Цель данного этапа работы – исследование фазовых превращений в процессе дегидратации гидратированного оксида титана.

4.2.1 Экспериментальная часть

Материал. Гидратированный оксид титана получен при переработке некондиционного титанового шлака путем сплавления с содой, с последующим водным выщелачиванием хрома и других водорастворимых примесей, солянокислотным выщелачиванием железа и марганца, очисткой от кремния. Химический состав продукта приведен в таблице 39.

Таблица 39 - Содержание основных компонентов в гидратированном оксиде титана, мас. %

TiO ₂	Al	Si	P	S	Cl	Ca	Fe	Zn	H ₂ O
91,31	0,014	0,167	0,005	0,005	1,622	0,008	0,008	0,004	5,45

Согласно расчетам, основанным на данных рентгенофлуоресцентного метода анализа, содержание кристаллизационной воды в образце составляет 5,45 мас. %. Гидрат диоксида титана можно представить формулой TiO₂·0,35H₂O.

4.2.2 Методы анализа

Рентгенофлуоресцентный анализ осуществляли на спектрометре с волновой дисперсией Venus 200 PANalytical B.V. (PANalytical B.V., Голландия).

Химический анализ образцов выполнен на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Optima 2000 DV (США, Perkin Elmer).

Термический анализ выполняли с использованием прибора синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter. Обработка результатов производилась посредством программного обеспечения NETZSCH Proteus.

4.2.3 Методика проведения эксперимента

При проведении термического анализа из печного пространства откачивался воздух (уровень достигаемого вакуума 92 %) с последующей продувкой инертного газа в течение 5 мин. Нагрев проб до 1300 °С проводили со скоростью 10 и 15 °С/мин в атмосфере высокоочищенного аргона. Объем поступающего газа – 60 см³/мин.

При проведении экспериментов основное внимание уделено определению температур эффектов, а также фазовому анализу исследуемого образца.

Термическое исследование образца проводили в нескольких режимах:

- режим ТГ с использованием ТГ-держателя проб, со скоростью нагрева 10 °С/мин. Масса навески пробы 0,741 г. В этом режиме основным параметром является изменение массы навески. Кривая ДТА получается математическим путем. Такой подход позволил увеличить массу навески, что, в свою очередь, помогло выявлению дополнительных проявлений на термических кривых;

- режим ДТА/ТГ с использованием ДТА/ТГ-держателя проб, со скоростью нагрева 15 °С/мин. Величина массы навески составила 0,123 г;

- режим ДТА/ТГ с использованием ДТА/ТГ-держателя проб, со скоростью нагрева 15 °С/мин. С целью получения большого объема информации навеску образца массой 0,307 г уплотняли в тигле и нагревали.

Высокотемпературную дегидратацию проводили в муфельной печи «SNOL-1300» (Литва) с автоматическим контролем температуры. Точность измерения температуры составляла 5 °С.

На рисунке 41 представлена дериватограмма, полученная в условиях первого режима измерений.

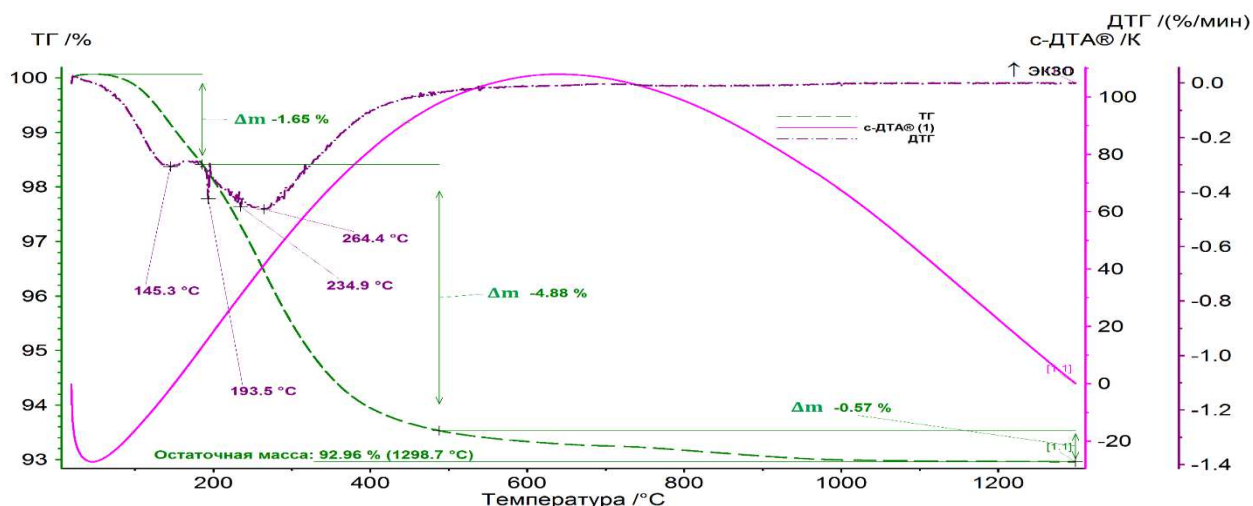


Рисунок 41 – Дериватограмма гидратированного диоксида титана, полученная в режиме ТГ

На кривой ДТГ зафиксированы интенсивные минимумы при 145,3 °С и при 264,4 °С. Дополнительно, на ниспадающей ветви последнего минимума наблюдаются слабые минимумы при 193,5 и 234,9 °С.

В области развития минимума 145,3 °С происходит удаление хлороводорода HCl, сопровождающееся потерей 1,65 % массы образца, а при 264,4 °С – интенсивное выделение кристаллизационной воды.

На рисунке 40 приведена дериватограмма образца гидратированного оксида титана, полученная в режиме ДТА/ТГ.

На кривой ДТА (рисунок 42) проявился эндотермический эффект с максимальным развитием при 149,3 °С, а также экзотермические эффекты с пиками при 475,9 и 797 °С. На кривой ДТГ зафиксированы два минимума при

140,8 и 262,9 °С. На кривой dДТА наблюдаются слабые эндотермические эффекты с максимальным развитием при 181, 219,4 и 643,2 °С.

Эндоэффект при 149,3 °С характеризует выделение хлороводорода в газовую фазу, на кривой ДТГ данному процессу соответствует минимум при 140,8 °С.

Дегидратация образца отражена минимумом на кривой ДТГ при 262,9 °С. При этом имеет место перестройка кристаллической решетки и экзотермический эффект при 475,9 °С отражает кристаллизацию анатаза, который претерпевает полиморфное превращение α-формы в β-форму (эндотермический эффект при 643,2 °С).

Дальнейшее нагревание пробы способствует переходу структуры продукта в рутил, кристаллизация которого характеризуется экзоэффектом при 797 °С.

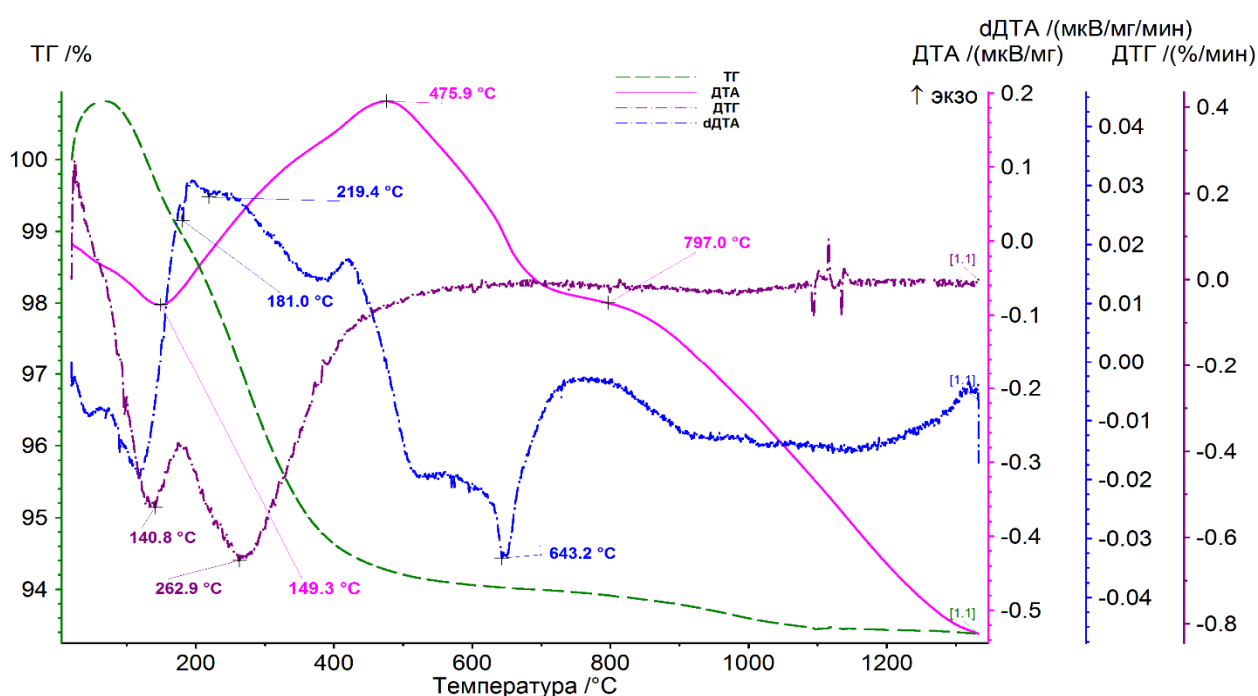


Рисунок 42 – Дериватограмма гидратированного диоксида титана, полученная в режиме ДТА/ТГ

Известно [98], что в титановом шлаке основное количество титана присутствует в четырехвалентном состоянии, значительно меньше в двух- и трехвалентном.

Наличие оксидов титана низшей валентности в исследуемом образце подтверждают эндотермические эффекты на кривой dДТА. Так, максимум при 181 °С связан с полиморфным превращением α- Ti₃O₅ в β- Ti₃O₅, а максимум при 219,4 °С отражает полиморфное превращение α- Ti₂O₃ в β- Ti₂O₃ [99].

На рисунке 43 приведена дериватограмма гидратированного оксида титана, полученная в режиме ДТА/ТГ с уплотнением в тигле навески образца.

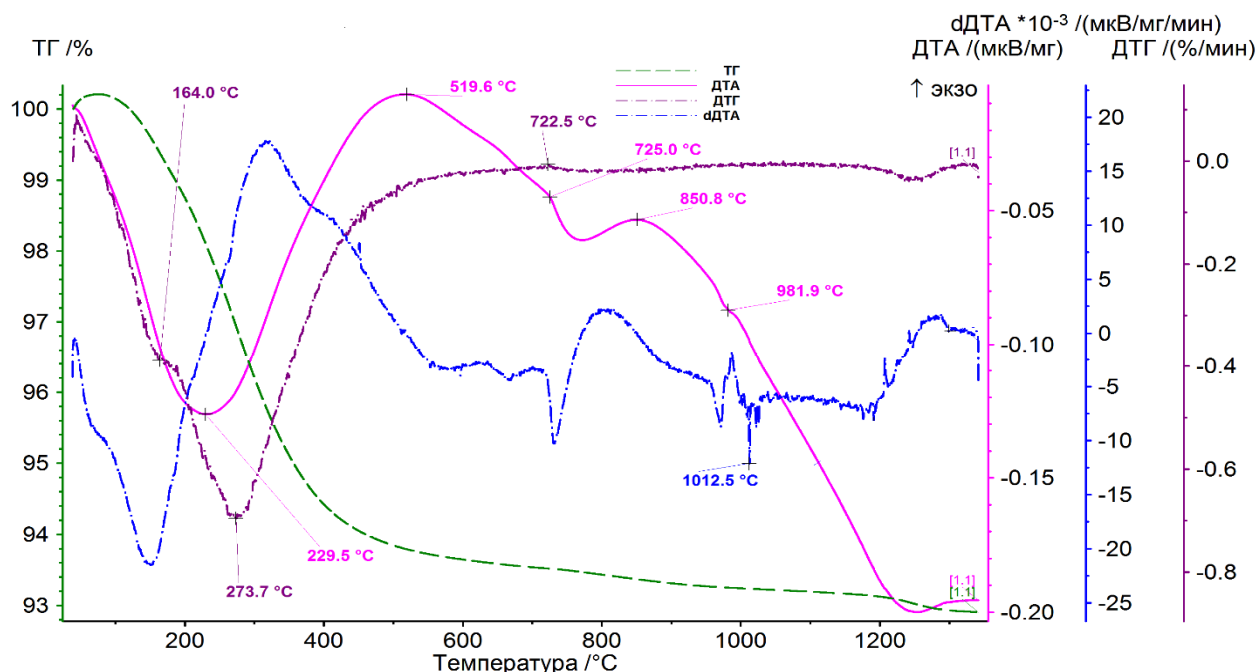


Рисунок 43 – Дериватограмма образца гидратированного диоксида титана, полученная в режиме ДТА/ТГ

На полученных термических кривых выявлены дополнительные эффекты. Так, помимо экзотермических эффектов на кривой ДТА, отражающих кристаллизацию анатаза и рутила (519,6 °С, 850,8 °С), наблюдается экзотермический эффект с пиком при 725 °С, сопровождающийся небольшим увеличением массы навески, о чем свидетельствует слабый максимум при 722,5 °С на кривой ДТГ, что характеризует процесс окисления низковалентного титана. Также на кривой ДТА зафиксирован эндотермический эффект с экстремумом при 981,9 °С. Это значение близко к значению температуры полиморфного превращения для TiO ($\alpha \rightarrow \beta$) и дает основание предполагать наличие упомянутой фазы в исследуемой пробе. На кривой dDTA присутствует эндотермический эффект с экстремумом при 1012,5 °С, относящийся к переходу брукита в рутил [99]. Согласно [100] это превращение относится к медленным превращениям, но при температурах выше 800 °С, используя флюсы, можно добиться высоких скоростей превращения. Показано, что присутствие в атмосфере в процессе нагрева хлороводорода приводит к быстрому переходу брукита в рутил.

Надо отметить, что в пробе испытываемого образца присутствует соляная кислота, которая выделяется в газовую фазу при нагревании и ускоряет превращение брукита в рутил при температуре 1012,5 °С.

Анализ полученных результатов показал, что в исследуемом образце присутствуют гидраты оксидов титана в различной степени окисления. Такой вывод подтверждается видом продукта дегидратации после нагрева до 1300 °С в среде аргона (рисунок 44), поверхностный слой которого окрашен в бледно-фиолетовый цвет, характерный для Ti_2O_3 . Затем наблюдается полоска желтого

цвета. Основная масса огарка – белого цвета. По данным [89,86] желтый цвет характерен для TiO , а белый – для рутила TiO_2 .



Рисунок 44 – Продукт дегидратации, полученный при 1300 °С

Таким образом, при прокалке гидратированного продукта в атмосфере инертного газа образуется рутил с примесью смеси оксидов титана низшей валентности окрашенных в различные цвета, что значительно снижает качество пигмента.

Следовательно, для получения монофазного диоксида титана, например рутила, прокалку гидратированного оксида титана необходимо проводить в окислительной атмосфере.

С целью исследования влияния температуры прокалки на получение кристаллического рутила проведена серия экспериментов в интервале температур 500-1250 °С.

Результаты рентгенофазового анализа показали (рисунок 45), что исходный продукт представлен слабо раскристаллизованным, почти аморфным гидратированным рутилом.

Прокаливание исходного продукта при 500 °С в течение 2 ч привело к более значительному обезвоживанию. Сокращение площади пиков на дифрактограмме продукта прокалки при 800 °С характеризует возрастание степени кристаллизации рутила.

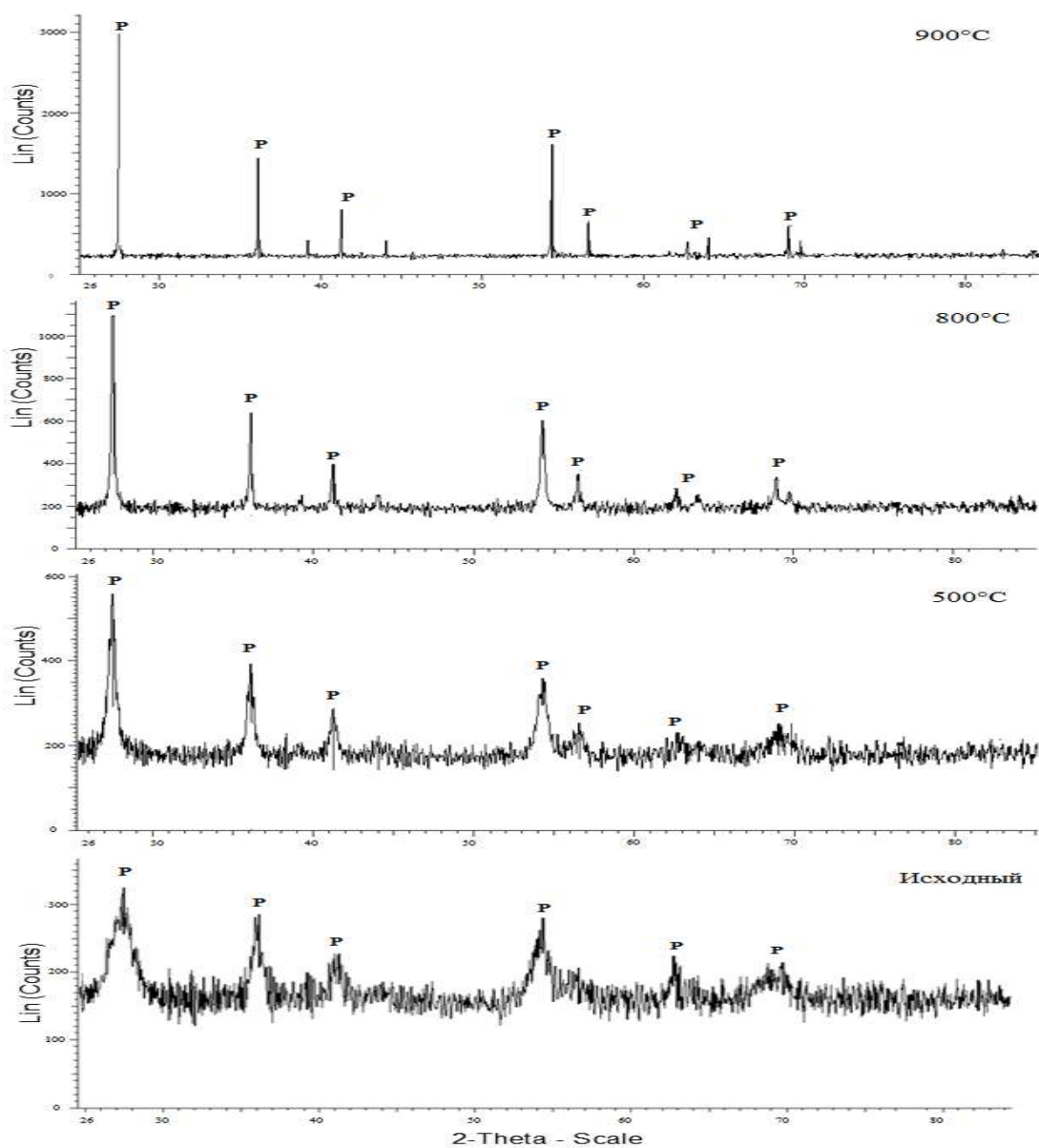


Рисунок 45 – Дифрактограммы исходного гидратированного оксида титана и продуктов дегидратации

Дегидратация, проведенная при 900 °С, позволяет получать хорошо раскристаллизованный рутил.

Дифрактограмма продукта прокали при 1250 °С полностью совпадает с дифрактограммой продукта прокали при 900 °С.

Таким образом, исследования показали, что структура продукта, полученного в результате прокали гидратированного оксида титана, зависит не только от температуры, но и от того в какой атмосфере проводится процесс дегидратации. Для получения хорошо раскристаллизованного монофазного рутила необходимо проводить прокалику в окислительной атмосфере при температуре 900 °С.

Выводы по 4 разделу

1. Исследованиями установлено, что совокупность таких факторов как высокая скорость нагрева пульпы, концентрация раствора соляной кислоты и проведения процесса кислотной обработки при температуре кипения пульпы позволяет очистить диоксид титана от кремния и железа до содержания, соответствующего нормам пигментного диоксида титана.

2. В результате проведенных исследований установлен оптимальный режим очистки титанового промпродукта от хромофорных примесей: 20,4 % раствор соляной кислоты, соотношение Т:Ж=1:8, температура 97 – 100 °С, продолжительность 2 ч, крупность частиц 80 % -63 мкм.

3. Термическим анализом установлено, что при прокалке гидратированного продукта в атмосфере инертного газа на первом этапе в интервале температур 235-264 °С происходит удаление кристаллизационной воды, при 475,9 °С проявляется анатаз, который переходит в рутил при 797 °С. Отмечено превращение брукита в рутил при 1012,5 °С.

4. В ходе термического анализа установлено присутствие оксидов титана низшей валентности. При температуре 181 °С проявился темно-фиолетовый оксид Ti_2O_3 , а при 981,9 °С желтый оксид TiO . Несомненно, примеси различных цветов снижает качество пигментного диоксида титана.

5. Исследования показали, что при прокалке гидратированного продукта в атмосфере инертного газа образуется рутил с примесью смеси оксидов титана низшей валентности окрашенных в различные цвета, что значительно снижает качество пигмента.

Следовательно, для получения монофазного диоксида титана, например рутила, прокалку гидратированного оксида титана необходимо проводить в окислительной атмосфере.

5 ИСПЫТАНИЯ РАЗРАБОТАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПОЛУЧЕНИЯ ПИГМЕНТНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА ИЗ НИЗКОТИТАНОВЫХ ШЛАКОВ

Испытания разработанной технологии получения пигментного диоксида титана из низкотитановых шлаков проводились в укрупненно-лабораторном масштабе по технологической схеме приведенной на рисунке 46.

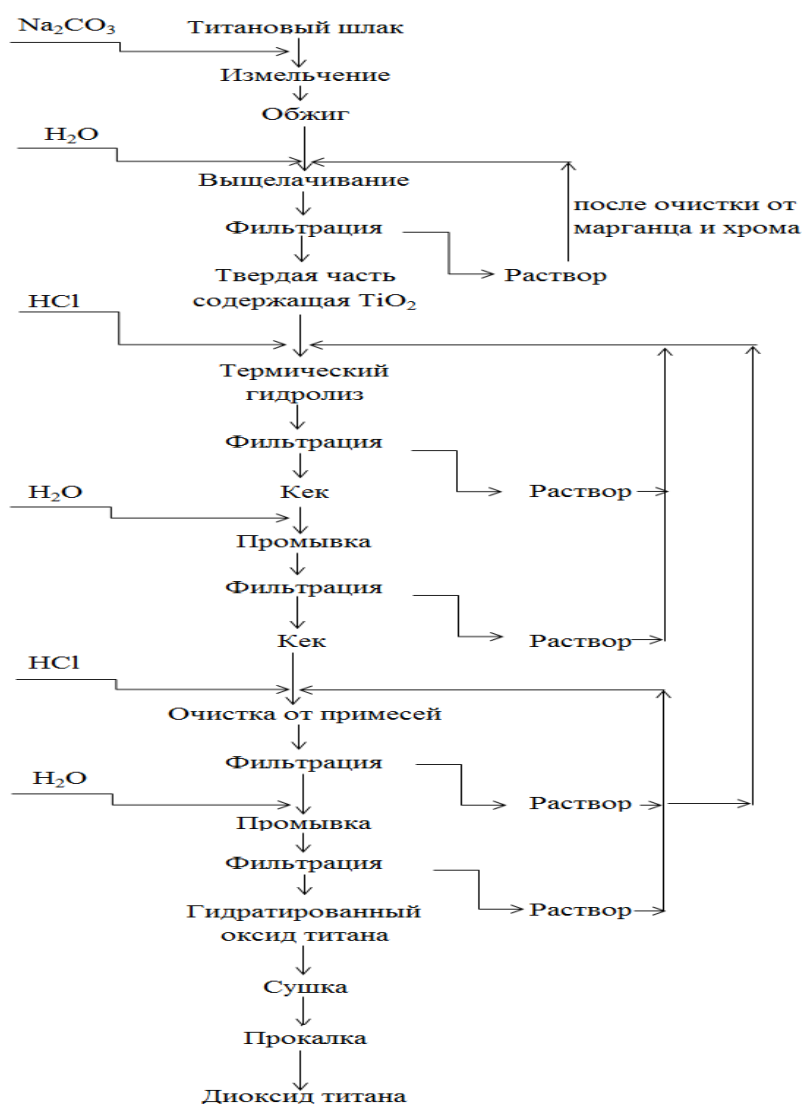


Рисунок 46 – Технологическая схема получения диоксида титана из некондиционных низкотитановых шлаков

5.1 Укрупненно-лабораторные испытания по получению опытной партии диоксида титана

По результатам укрупненно-лабораторных испытаний, проведенных по разработанной технологической схеме, составлен материальный баланс, основанный на экспериментальных данных и приведенных в таблицах 39-43.

Таблица 40 – Баланс процесса спекания титанового шлака с кальцинированной содой

Статьи баланса	Масса, г	TiO ₂			Na ₂ O			SiO ₂		
		Содержание, мас. %	Масса, г	Распределение, %	Содержание, мас. %	Масса, г	Распределение, %	Содержание, мас. %	Масса, г	Распреде ление, %
Поступило: Титановый шлак	1600,0	73,54	1176,64	100,0	0,07	1,12	0,14	2,93	46,88	98,59
Сода	1680,0									
Всего:	3280,0		1176,64	100,0		813,43	100,0		47,55	100,0
Получено: Спек	2591,4	43,31	1122,51	95,4	23,85	618,21	76,0	1,65	42,79	90,0
Потери газами	688,6									
Всего	3280,0		1176,64	100,0		813,43	100,0		47,55	100,0

Статьи баланса	Масса, г	Cr ₂ O ₃			MnO			Fe _{общ.}		
		Содержание, мас. %	Масса, г	Распределение, %	Содержание, мас. %	Масса, г	Распределение, %	Содержание, мас. %	Масса, г	Распреде ление, %
Поступило: Титановый шлак	1600,0	0,94	15,04	94,1	1,26	20,16	100,0	4,27	68,32	99,7
Сода	1680,0									
Всего:	3280,0		15,99	100,0		20,16	100,0		68,54	100,0
Получено: Спек	2591,4	0,61	15,77	98,6	0,77	20,02	99,3	2,49	64,62	94,3
Потери газами	688,6									
Всего	3280,0		15,99	100,0		20,16	100,0		68,54	100,0

Таблица 41 – Баланс водного выщелачивания спека титанового шлака с содой

Статьи баланса	Масса, г	H ₂ O		TiO ₂			Na ₂ O			SiO ₂		
		Масса, г	Распред., %	Содерж., мас. %	Масса, г	Распред., %	Содерж., мас. %, г/дм ³	Масса, г	Распред., %	Содерж., мас. %, г/дм ³	Масса, г	Распред., %
Поступило:												
Спек	2591,4			43,32	1122,59	100,0	23,85	618,05	100,0	1,65	42,76	100,0
Вода	12957,0	12957,0	100,0									
Всего:	15548,4	12957,0	100,0		1122,59	100,0		618,05	100,0		42,76	100,0
Получено:												
Кек (влажность 27,6%)	2097,1	3511,3	27,6	53,53	1122,59	100,0	10,76	225,29	36,5	1,75	36,77	86,0
Содовый раствор V=12636,5 дм ³ d=1,064	13451,3	9445,6	72,4				31,08	392,76	63,5	0,47	5,99	14,0
Всего	15548,4	12957,0	100,0		1122,59	100,0		618,05	100,0		42,76	100,0

Статьи баланса	Масса, г	Cr ₂ O ₃			MnO			Fe _{общ.}		
		Содерж., мас. %, г/дм ³	Масса, г	Распред., %	Содерж., мас. %, г/дм ³	Масса, г	Распред., %	Содерж., мас. %, г/дм ³	Масса, г	Распред., %
Поступило:										
Спек	2591,4	0,61	15,81	100,0	0,77	19,95	100,0	2,49	64,53	100,0
Вода	12957,0									
Всего:	15548,4		15,81	100,0		19,95	100,0		64,53	100,0
Получено:										
Кек (влажность 27,6%)	2097,1				0,80	16,80	84,2	2,93	61,36	95,1
Содовый раствор V=126356,5 дм ³ d=1,064	13451,3	1,25	15,81	100,0	0,25	3,15	15,8	0,25	3,17	4,9
Всего	15548,4		15,81	100,0		19,95	100,0		64,53	100,0

Таблица 42 – Баланс кислотного выщелачивания

Статьи баланса	Масса, г	H ₂ O		TiO ₂			Na ₂ O		
		Масса, г	Распред., %	Содерж., мас. %	Масса, г	Распред., %	Содерж., мас. %, мг/дм ³	Масса, г	Распред., %
Поступило:									
Кек	2047,1			53,53	1095,81	100,0	10,76	220,27	100,0
Раствор HCl 20 %	18014,5	14346,1	84,6						
Вода	2600,0	2600,0	15,4						
Всего:	22661,6	16946,1	100,0		1095,81	100,0		220,27	100,0
Получено:									
Кек кислотного выщелачивания (влажность 34,6%)	1375,6	476,0	2,8	79,66	1095,81	100,0			
Маточный раствор V=15940 дм ³	18600,0	13970,1	82,4				11,62	220,05	99,9
Промвода	2686,0	2500,0	14,8				86,62	0,22	0,1
Всего	22661,6	16946,1	100,0		1095,81	100,0		220,27	100,0

Статьи баланса	Масса, г	SiO ₂			MnO			Fe _{общ.}		
		Содерж., мас. %, мг/дм ³	Масса, г	Распред., %	Содерж., мас. %, мг/дм ³	Масса, г	Распред., %	Содерж., мас. %, мг/дм ³	Масса, г	Распред., %
Поступило:										
Кек	2047,1	1,75	35,82	100,0	0,80	16,38	100,0	2,93	59,98	100,0
Раствор HCl 20 %	18014,5									
Вода	2600,0									
Всего:	22661,6		35,82	100,0		16,38	100,0		59,98	100,0
Получено:										
Кек кислотного выщелачивания (влажность 34,6%)	1375,6	0,39	5,44	15,2				0,026	0,36	0,6
Маточный раствор V=15940 дм ³	18600,0	1,9	30,34	84,7	1030	16,36	99,9			
Промвода	2686,0	15,75	0,04	0,1	8,0	0,02	0,1	3,74	59,56	99,3
Всего	22661,6					16,38	100,0		59,98	100,0

Таблица 43 – Баланс основных компонентов процесса очистки от кремния

Статьи баланса	Масса, г	TiO ₂			SiO ₂			Fe _{общ.}		
		Содерж., мас. %	Масса, г	Распред., %	Содерж., мас. %, мг/дм ³	Масса, г	Распред., %	Содерж., мас. %, мг/дм ³	Масса, г	Распред., %
Поступило:										
Кек кислотного выщелачивания	1325,6	79,66	1055,97	100,0	0,39	5,17	100,0	0,026	0,34	100,0
Раствор HCl 20 %	7290,8									
Вода	1300,0									
Всего:	9916,4		1055,97	100,0		5,17	100,0		0,34	100,0
Получено:										
Гидратированный оксид титана	1276,2	82,74	1055,97	100,0	0,018	0,23	4,4			
Маточный раствор	7282,9				750	4,93	95,3	0,04	0,33	97,1
Промвода	1357,3				7,7	0,01	0,3	0,03	0,01	2,9
Всего	9916,4		1055,97	100,0		5,17	100,0		0,34	100,0

Таблица 44 – Баланс процесса прокалки гидратированного оксида титана

Статьи баланса	Масса, г	TiO ₂			SiO ₂			H ₂ O		
		Содерж., мас. %	Масса, г	Распред., %	Содерж., мас. %	Масса, г	Распред., %	Содерж., мас. %, мг/дм ³	Масса, г	Распред., %
Поступило:										
Гидратированный оксид титана	1226,0	82,74	1014,39	100,0	0,018	0,22	100,0	17,23	211,30	100,0
Всего:	1226,0		1014,39	100,0		0,22	100,0		211,30	100,0
Получено:										
Диоксид титана	1014,7	99,97	1014,39	100,0	0,022	0,22	100,0		211,30	100,0
Газы	211,3									
Всего	1226,0		1014,39	100,0		0,22	100,0		211,30	100,0

5.2 Материальный баланс переработки некондиционного низкотитанового шлака с получением диоксида титана

По результатам укрупненно-лабораторных испытаний разработанной технологии получения диоксида титана из некондиционных низкотитановых шлаков определены материальные потоки для составления баланса.

Технология предусматривает следующие операции: спекание низкотитанового шлака с кальцинированной содой; водное выщелачивание спека с целью отделения образующихся водорастворимых примесей; кислотное выщелачивание титанового промпродукта для удаления марганца, натрия, частично кремния и железа; очистка от кремния и остаточных примесей; промывка гидратированного оксида титана; сушка и прокалка.

Исходные данные.

1. Химический состав титанового шлака, мас. %: TiO_2 73,54; $\text{Fe}_{\text{общ}}$ 4,27; SiO_2 2,93; MnO 1,26; Cr_2O_3 0,94; Na_2O 0,07. Крупность частиц 80 % - 63 мкм.

2. Химический состав кальцинированной соды, мас. %: Na_2O 36,26; $\text{Fe}_{\text{общ}}$ 0,01; SiO_2 0,04; Cr_2O_3 0,05.

3. Спек подвергли агитационному выщелачиванию.

4. Выщелачивание проводили обратным очищенным от хрома, марганца и железа раствором после предыдущего водного выщелачивания спека с концентрацией, г/дм³: Na_2O 27,0; SiO_2 0,06.

5. Состав содового раствора, г/дм³: Na_2O 27,59; SiO_2 0,42; Cr_2O_3 1,11; MnO 0,22; $\text{Fe}_{\text{общ}}$ 0,00; плотность 1,064.

6. Химический состав кека водного выщелачивания, мас. %: TiO_2 41,31; Na_2O 23,82; SiO_2 1,63; Cr_2O_3 0,60; MnO 0,75; $\text{Fe}_{\text{общ}}$ 2,46.

7. Кек водного выщелачивания направляли на кислотное выщелачивание обратным раствором (I) соляной кислоты.

8. Обратный раствор (I) соляной кислоты получали после доукрепления маточного раствора кислотного выщелачивания спека.

9. Химический состав обратного раствора (I) соляной кислоты, г/дм³: HCl 220,0; Na_2O 9,30; SiO_2 1,52; MnO 0,82; Cr_2O_3 н/о; $\text{Fe}_{\text{общ}}$ 2,99.

10. Химический состав кека кислотного выщелачивания, мас. %: TiO_2 53,55; Na_2O н/о; SiO_2 0,39; MnO н/о; $\text{Fe}_{\text{общ}}$ 0,026.

11. На очистку кека кислотного выщелачивания от кремния и железа подавали обратный раствор (II) соляной кислоты концентрации, г/дм³: HCl 219,6; SiO_2 0,3; $\text{Fe}_{\text{общ}}$ 0,01 мг/дм³.

12. Одну часть маточного раствора после очистки направляли на доукрепление и возвращали на операцию очистки гидратированного диоксида титана, а другую – на кислотное выщелачивание спека титанового шлака с содой.

13. Промытый после очистки гидратированный диоксид титана с влажностью 17,2 % поступал на прокалку.

14. Товарный выход диоксида титана 95,0 % от содержания в титановом шлаке. Для получения 1 т продукционного диоксида титана, в котором содержится 997,0 кг TiO_2 , необходимо было ввести со шлаком $997:0,95 = 1049,4$

кг TiO_2 (0,95 – товарный выход TiO_2 , доли ед.). Следовательно, потери составляют 5,0 %: $1049,4 - 997 = 52,4$ кг. Аналогично вычисленные потери TiO_2 по операциям приведены в таблице 45.

Таблица 45 – Потери TiO_2

Операция	%	кг
Спекание	4,6	48,3
Водное выщелачивание	0,1	1,0
Кислотное выщелачивание	0,1	1,1
Очистка от кремния и железа	0,1	1,0
Прокалка	0,1	1,0
Всего	5,0	52,4

На основании экспериментальных данных о движении материалов и их химического анализа, полученных в результате проведенных испытаний разработанной технологии получения диоксида титана из некондиционных низкотитановых шлаков, составлен материальный баланс по титану (таблица 46).

Таблица 46 – Материальный баланс получения диоксида титана из низкотитанового шлака

Поступило, кг				Получено, кг			
Статьи баланса	Всего	TiO_2	H_2O (п.п.п.) и прочие	Статьи баланса	Всего	TiO_2	H_2O (п.п.п.) и прочие
Спекание							
Шлак	1427,1	1049,4		Спек	2311,4	1001,1	
Сода	1491,3			Пыль и газы	607,0	48,3	
Итого:	2918,4	1049,4		Итого		1049,4	
Водное выщелачивание							
Спек	2311,4	1001,1		Кек	1867,6	1000,1	
Оборотная вода	11557,0		11429,8	Содовый раствор	11999,0		11143,0
				Влажность кека			286,4
				Потери при фильтрации	1,8	1,0	0,4
Итого	13868,4	1001,1	11429,8	Итого	13868,4	1001,1	11429,8

Продолжение таблицы 46

Поступило, кг				Получено, кг			
Кислотное выщелачивание							
Статьи баланса	Всего	TiO ₂	H ₂ O (п.п.п.) и прочие	Статьи баланса	Всего	TiO ₂	H ₂ O (п.п.п.) и прочие
Кек водного выщелачивания	1867,6	1000,1		Кек кислотного выщелачивания	1255,0	999,0	
Раствор 20 % HCl	16434,9		12743,1	Солянокислый раствор	16969,3		12714,5
Вода	2372,0		2372,0	Промвода	2448,5		2400
				Потери при фильтрации	1,7	1,1	0,6
Итого	20674,5	1000,1	15115,4	Итого	20674,5	1000,1	15115,4
Очистка							
Кек кислотного выщелачивания	1255,0	999,0		Гидратированный оксид титана	1208,3	998,0	
Раствор 20 % HCl	6905,6		5354,4	Солянокислый раствор	6895,4		5364,3
Вода	600,0		600,0	Промвода	655,3		589,6
				Потери при фильтрации	1,6	1,0	0,5
Итого	8760,6	999,0	5954,4	Итого	8760,6	999,0	5954,4
Прокалка							
Гидратированный оксид титана	1208,3	998,0	208,3	Диоксид титана	1000,0	997,0	3,0
				Потери	208,3	1,0	205,3
Итого	1208,3	998,0	208,3	Итого	1208,3	998,0	208,3

5.3 Технико-экономическая оценка получения диоксида титана

Ориентировочная технико-экономическая оценка производства диоксида титана из некондиционных титановых шлаков, полученных при переработке титаномагнетитового концентрата месторождения Тымлай показывает эффективность технологии и предопределяет успех по внедрению ее в промышленность. На основании результатов проведенных укрупненно-лабораторных исследований из расчёта потребностей Казахстана подсчитаны технико-экономические показатели планируемого производства и его окупаемость при получении 20 тыс. тонн диоксида титана в год.

Интервал цен на пигментный диоксид титана, достаточно широкий – 1000-3000 тенге/кг и зависит от стран импортируемого товара. В настоящем расчете принята самая низкая цена продукта – 1 000 тенге/кг.

Для простоты оценки экономической эффективности технологии не учтены возможные колебания цен на оборудование, сырье, материалы и готовую продукцию и не учтен уровень инфляции.

Таблица 47 – Доход от реализации готовой продукции диоксида титана

Реагент	Ед. измерения	Количество	Цена за кг, тенге	Стоимость млн. тенге
Диоксид титана	кг	20 000	1 000	20 000

Рассмотрены следующие статьи расходов (таблицы 48,49):

- на сырье и материалы;
- амортизационные отчисления на основное оборудование, здания и сооружения;
- на заработную плату и социальные отчисления;
- внутрицеховые и транспортные расходы.

Таблица 48 – Норма расходов реагентов, электроэнергии и прочих затрат для получения 1 т. диоксида титана по разработанной технологии

Статья расхода	Ед. измерения	Количество или доля	Цена или тариф за единицу, тенге	Сумма расхода, тенге
Сырье и материалы				
Титановый шлак	т	1,68	37 200	62 500
Электроэнергия	кВт.	3 500	20	70 000
Сода	т	2	90 000	180 000
Соляная кислота	т	5	37 000	185 000
Вода	м ³	5	100	500
Итого				498 000

Для получения 20 тыс. тонн в год диоксида титана, сумма расходов реагентов, электроэнергии и прочих затрат составит:

$$498\ 000 \text{ тенге} \times 20\ 000 \text{ тонн} = 9\ 960 \text{ млн. тенге}$$

Рабочее время оборудования с учетом минимальной их рентабельности и остановок на ремонт должны составлять не менее 66,7% (8 месяцев из 12) от общего времени использования. В противном случае производство будет убыточным.

Таблица 49 – Затраты на заработную плату и социальные отчисления, рассчитанные на 1 год.

1. Заработная плата и социальные отчисления			
1.1 Заработная плата:			
Статья расхода	Количество (чел./мес)	З/плата или тариф в месяц, (тенге)	Сумма расхода, (тыс. тенге)
Аппаратчик	8/8	150 000	9 600
Печевой	4/8	150 000	4 800
Мастер	2/8	170 000	2 720
Начальник участка	2/8	250 000	4 000
1.2 Социальный налог и отчисления, 11 %			2 323
Итого			23 443
2. Амортизационные отчисления на оборудование, здания и сооружения			
Здание и оборудование – 37 200 млн. тенге (норма амортизации 7 %)			2 604 000
Итого			2 604 000
3. Внутрицеховые и транспортные расходы			
Внутрицеховые и транспортные расходы (10 % от статьи 2)			2 604
Всего расходов			2 630 047

Прибыль от реализации готовой продукции при получении 20 000 т пигментного диоксида титана может составить:

$$20\,000 \text{ млн.тенге} - (9\,960 \text{ млн.тенге} + 2\,630 \text{ млн.тенге}) = 7\,410 \text{ млн.тенге}$$

К капитальным затратам относятся расходы на создание здания и приобретение оборудования на технологический процесс, что составляет 37 200 млн. тенге.

Тогда срок окупаемости составит:

$$37\,200 \text{ тенге} / 7\,410 \text{ млн. тенге} = 5 \text{ лет.}$$

Таблица 50 – Техничко-экономические показатели планируемого производства диоксида титана

Наименования показателей	Показатели
Объем производства TiO ₂ , т. год	20 000
Затраты на реагенты и прочие расходы. млн.тенге	9 960
Заработная плата и социальные отчисления, млн.тенге	2 630
Капитальные вложения на здание и оборудование, млн.тенге	37 200
Продажная цена 20 000 т пигментного диоксида титана, млн. тенге	20 000
Прибыль от реализации готового продукта, млн. тенге	7 410
Срок окупаемости, год	5

Исходя из полученных сроков окупаемости технологии, можно сделать вывод, что переработка некондиционных титановых шлаков по разработанной технологии с получением товарного продукта – диоксида титана является выгодной и уже через 5 лет окупит капитальные затраты.

Выводы по 5 разделу

1. Проведены укрупненно-лабораторные испытания разработанной технологии получения пигментного диоксида титана из низкотитановых шлаков.

2. На основании экспериментальных данных о движении материалов и их химического анализа, полученных в результате проведенных испытаний разработанной технологии получения диоксида титана из некондиционных низкотитановых шлаков составлен материальный баланс по титану.

3. Просчитана ориентировочная технико-экономическая оценка производства диоксида титана из некондиционных титановых шлаков от переработки титаномагнетитового концентрата месторождения Тымлай, которая показывает эффективность технологии и предопределяет успех при промышленном освоении.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Краткие выводы по результатам диссертационных исследований

1. Проведенные физико-химические исследования фазовых превращений компонентов некондиционного низкотитанового шлака при обжиге с содой с целью химического отделения диоксида титана от оксидов железа, кремния и других примесей позволили установить оптимальные условия образования реакционноспособных титанатов натрия: соотношение шлак:сода=1:1,05; температура спекания 900°C; продолжительность процесса 60 мин; размер частиц шлака 40 мкм.

2. Экспериментально установлены оптимальные условия водного выщелачивания спека титанового шлака с содой: температура 50°C, продолжительность 20 мин, соотношение Т:Ж=1:5, размер частиц 44-63 мкм. При этих условиях в раствор выщелачивается ванадия 96,2, хрома 86,7, натрия 47,4, алюминия 11,7 и кремния 10,4%.

3. Показано, что для очистки маточных содовых растворов водного выщелачивания спеков титановых шлаков с содой от примесей могут быть эффективно использованы высокоосновные аниониты Purolite D-0860, Purolite D-0600. Показана возможность селективной сорбции хрома из содовых растворов на слабоосновном анионите Purolite A-100.

4. Установлено влияние концентрации кислоты и соотношения Т:Ж на степень очистки гидратированного диоксида титана от примесей. Показано, что при выщелачивании титанового промпродукта в условиях термогидролиза концентрация соляной кислоты 20,4 масс. % и соотношение Т:Ж=1:8 являются оптимальными. При этих условиях степень очистки от кремния 58,4, кальция 21,3, железа 99,0, натрия, хрома, марганца и алюминия свыше 99,5 %, а содержание основной фазы $TiO_2 \cdot H_2O$ 97,1 %.

5. В результате проведенных исследований установлен оптимальный режим очистки титанового промпродукта от хромофорных примесей: 20,4 % раствор соляной кислоты, соотношение Т:Ж=1:8, температура 97 – 100 °С, продолжительность 2 ч, крупность частиц 80 % -63 мкм.

6. Определены кинетические закономерности растворения примесей в процессе получения гидратированного диоксида титана. Показано, что лимитирующей стадией растворения примесей в соляной кислоте является внутренняя диффузия. Предложен механизм растворения и очистки хромофорных примесей от гидратированного диоксида титана.

7. Установлено, что для получения монофазного диоксида титана рутильной модификации прокалку гидратированного оксида титана необходимо проводить в окислительной атмосфере.

8. Термическим анализом установлено, что при прокалке гидратированного продукта в атмосфере инертного газа на первом этапе в интервале температур 235-264 °С происходит удаление кристаллизационной воды, при 475,9 °С проявляется анатаз, который переходит в рутил при 797 °С. Отмечено превращение брукита в рутил при 1012,5 °С.

9. В ходе термического анализа установлено присутствие оксидов титана низшей валентности. При температуре 181 °С проявился темно-фиолетовый оксид Ti_2O_3 , а при 981,9 °С желтый оксид TiO . Несомненно, примеси различных цветов снижают качество пигментного диоксида титана.

10. Исследования показали, что структура продукта, полученного в результате прокаливания гидратированного оксида титана, зависит не только от температуры, но и от того в какой атмосфере проводится процесс дегидратации. Для получения хорошо раскристаллизованного монофазного рутила необходимо проводить прокаливание в окислительной атмосфере при температуре 900 °С.

11. Проведены укрупненно-лабораторные испытания разработанной технологии получения пигментного диоксида титана из низкотитановых шлаков.

12. На основании экспериментальных данных о движении материалов и их химического анализа, полученных в результате проведенных испытаний разработанной технологии получения диоксида титана из некондиционных низкотитановых шлаков составлен материальный баланс по титану и приведена ориентировочная технико-экономическая оценка получения диоксида титана.

Оценка полноты решений поставленных задач

Результаты диссертационной работы показали, что все задачи, поставленные в работе выполнены:

В результате научно-исследовательской работы полностью решены поставленные задачи, разработана технология получения диоксида из некондиционных титановых шлаков и получен товарный диоксид титана, который соответствует требованиям ГОСТ 9809-84 к пигментному диоксиду титана.

Рекомендации и исходные данные по конкретному использованию результатов

На основании выполненных исследований:

1. Для получения пигментного диоксида титана показана возможность применения некондиционного титанового шлака от переработки титаномагнетитового концентрата месторождения Тымлай в качестве исходного сырья.

2. Для разрушения аносвитного типа и образования нерастворимых титанатов натрия в шлаке рекомендовано провести спекающий обжиг с добавкой кальцинированной содой с соотношением 1,05:1.

3. Для получения титанового промпродукта в условиях термогидролиза установлены оптимальные параметры выщелачивания: 20,4 % раствор соляной кислоты, соотношение Т: Ж=1:8, температура 97 – 100 °С, продолжительность 2 ч, крупность частиц 80 % -63 мкм.

4. Для очистки титанового промпродукта от хромофорных примесей и получения монофазного диоксида титана рутильной модификации рекомендовано проводить выщелачивание со скоростью повышения температуры 50°С/мин.

5. Для получения хорошо раскристаллизованного монофазного рутила необходимо проводить прокалку в окислительной атмосфере при температуре 900 °С.

Оценка экономической эффективности технологии

Выполнен примерный технико-экономический расчет эффективности технологии переработки некондиционных титановых шлаков, который показал, что срок окупаемости составит 5 лет. Экономический эффект будет складываться из дохода полученного товарного продукта в виде пигментного диоксида титана. Проект выгоден с точки зрения инвестирования и показывает хорошие значения по рынку.

Оценка научного уровня выполненной работы в сравнении с лучшими достижениями в данной области

Выполненный анализ литературных источников, результаты теоретических и прикладных исследований, представленных в настоящей диссертационной работе, позволяют сделать вывод о том, что диссертационная работа соответствует современному научно-техническому уровню. Все полученные результаты имеют корреляцию с литературными сведениями, дополняют известные данные, представляют собой развитие в процессе солянокислотного способа получения диоксида титана.

Приведенные результаты достоверны и представляют научную ценность ввиду применения современных методов физико-химического анализа и исследований, что подтверждено публикацией соответствующих научных трудов автора и обсуждением результатов на международных конференциях различного уровня.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Metallurgical биллетень // <https://www.metalbulletin.ru/analytics> 25.10.2016 г.
- 2 Zhang W, Zhu Z, Xheng C.V. A literature review of titanium metallurgical processes // Hydrometallurgy. - 2011. - №108. – P. 177-188.
- 3 Kuznesof P.M. Titanium Dioxide // Chemical and Technical assessment. JECFA. Rome. Staly. - 2006. – P. 1-8.
- 4 Герасимова Л.Г., Маслова М.В., Щукина Е.С. Получение титанового дубителя из гидроксида титана (IV) // Химическая технология. – 2014, - Т. 15, №4. – С. 206-210.
- 5 Герасимова Л.Г., Чуппилина С.В., Маслова М.В., Щукина Е.С., Киселев Ю.Г. Оксид титана, модифицированный оксидом алюминия, защитных и изоляционных материалов // Химическая технология. – 2014. - Т. 15, №5. – С. 257-262.
- 6 «Рынок диоксида титана» // <http://itkor.ru>. 25.10.2016 г.
- 7 Физико-химические свойства окислов. / Справочник под редакцией Г.В. Самсонова. – М.: Metallurgy, 1978. – 472 с.
- 8 «Производство диоксида титана» // <http://www.yaregaruda.ru/ru/node/49> 25.10.2016 г.
- 9 «Мировой рынок диоксида титана» // <https://www.metalbulletin.ru/publications/3646>, 25.10.2016 г.
- 10 «Диоксид титана» // <http://www.titanium-chemical.com>. 25.10.2015 г.
- 11 Patent US 5885324. Method for the production of synthetic rutile / Balderson G.F., MacDonald C.A. 1999.
- 12 Gambogi, J., 2009a. Titanium, 2007 minerals yearbook. // US Geological Surv. - P. 176–178.
- 13 Gambogi, J., 2009b. Titanium mineral concentrates. // US Geological Surv. – P. 172–173.
- 14 Gambogi, J., 2010. Titanium and titanium dioxide, mineral commodity summaries. // US Geological Surv. – P. 176–178.
- 15 Патент РК 32065 С21В. Способ переработки низкотитанистых титаномагнетитовых концентратов / Найманбаев М.А., Избасханов К.С., Онаев М.И., Ультаракова А.А., Уласюк С.М., Алжанбаева Н.Ш., Малдыбаев Г.К. Оpubл. 15.05.2017 г. Бюл. № 9.
- 16 Ультаракова А.А., Найманбаев М.А., Онаев М.И., Малдыбаев Г.К., Алжанбаева Н.Ш., Квятковская М.Н. Термогравиметрический анализ восстановления титаномагнетитового концентрата месторождения Масальское // Международная научно-практическая конференция «Инновации в комплексной переработке минерального сырья». 2016. – С. 557-561.
- 17 Ультаракова А.А., Найманбаев М.А., Онаев М.И., Малдыбаев Г.К., Алжанбаева Н.Ш. Определение оптимальных условий восстановительного обжига и магнитной сепарации низкотитанистых титаномагнетитов // Комплексное использование минерального сырья. – 2016. –№ 1. – С. 39-47.

18 Майоров Л.А. Пирометаллургическая технология получения чугуна и титанового шлака из Хибинского титаномагнетитового концентрата // Сборник материалов 7 Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников, аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». Москва: Интерконтакт Наука. -2010. - С. 420-421.

19 Садыхов Г.Б., Наумова Л.О., Резниченко В.А., Карязин И.А. Влияние соды на фазовые превращения при восстановлении титаномагнетитового концентрата водородом // Металлы. – 1994. - №1. – С.9-16.

20 Резниченко В.А., Аверин В.В., Олюнина Т.В. Титанаты: научные основы, технология, производство. М.: Наука, 2010. - 267 с.

21 Madali Naimanbayev, Zhantore Dzurkanov, Nina Lokhova, Galiymzhan Maldybayev. Complex processing of a titanium magnetite concentrate with receiving the products containing iron, the titan and vanadium // World Multidisciplinary Earth Sciences Symposium (WMESS 2016). IOP Conference series: Earth and Environmental Science. Vol. 44. – Xian, China. – 2016. P. 1-5.

22 Шека И.А. Техническая двуокись титана и ее получение из измененного ильменита сернокислотным методом. – Киев: Наукова Думка, 1968. – 292 с.

23 «Исследование рынка» http://www.newchemistry.ru/printletter.php?n_id=8240 03.02.2016 г.

24 Обзор рынка диоксида титана в СНГ. М., 2014. № 5. – 193 с.

25 Barksdale J. Titanium, its Occurrence, Chemistry and Technology. Ronald Press. Co. N.I. 1966, цитируется по Гуляницкий Б.С., Ольхов Ю.Н. Перспективы развития титановой промышленности США и других капиталистических стран // Цветные металлы. – 1969. – №2. – С. 92-95.

26 Patent WO 2005038060-A1. Roche, E.G., Stuart, A.D., Grazier, P.E., Nicholson, S., Production of Titania. 2005. – 4 p.

27 Lakshmanan, V.I., Sridhar, R., Hains, D.H., 2004a. A novel hydrometallurgical process for very high purity TiO₂ production. // Proceedings of 17th Industrial Minerals International Congress. Cambrian Printer, Aberystwyth, UK, - P. 92–95.

28 Patent WO 2005/049872. Lakshmanan, V. I., Sridhar, R., Harris, B. G. and Puvvada, G., 2005a. Process for the recovery of titanium in mixed chloride media.

29 Lasheen, T.A.I., 2005. Chemical beneficiation of Rosetta ilmenite by direct reduction leaching. // Hydrometallurgy 76, - P. 123–129.

30 Puvvada, G.V.K., Sridhar, R., Lakshmanan, V.I., 2003. Chloride metallurgy: PGM recovery and titanium dioxide production. // JOM – P. 38–41.

31 Лебедев В.А., Рогожников Д.А. / Металлургия титана. Екатеринбург, 2015. - 193 с.

32 «Получение серной кислоты путем переработки отходов производства диоксида титана» <https://www.kazedu.kz/referat/111181> 03.02.2016 г.

33 El-Hazek, N.,Lasheen, T.A.,El-Sheikh, R.,Zaki, S.A., 2007. Hydrometallurgical criteria for TiO₂ leaching from Rosetta ilmenite by hydrochloric acid. // Hydrometallurgy 87, - P.45–50.

34 Lasheen, T.A.I., 2005. Chemical beneficiation of Rosetta ilmenite by direct reduction leaching. // Hydrometallurgy 76, - P.123–129.

35 Mahmoud, M.H.H., Afifi, A.A.I., Ibrahim, I.A., 2004. Reductive leaching of ilmenite ore in hydrochloric acid for preparation of synthetic rutile. // Hydrometallurgy 73, -P. 99–109.

36 Longsheng Zhao, Lina Wang, TaoQi, Desheng Chen, Hongxin Zhao, Yahui Liu. A novel method to extract iron, titanium, vanadium, and chromium from high-chromium vanadium-bearing titanomagnetite concentrates. // Hydrometallurgy [Vol. 149](#), October 2014, - P. 106–109.

37 Basumallick, A., 1995. Influence of CaO and Na₂CO₃ as additive on the reduction of hematite–lignite mixed pellets. ISIJ Int. 35, - P. 1050–1053.

38 Terry, B., 1983. The acid decomposition of silicate minerals part II. Hydrometallurgical applications. // Hydrometallurgy 10, -P. 151–171.

39 Dai, Z.C., Liu, H.Z., Li, T.S., Li, Z.S., Production and Application of Silicon Compounds. / Chengdu University of Science and Technology Press, Chengdu, (in Chinese). 1994. - 256 p.

40 Садыхов Г.Б. Разработка научных основ и технологии комплексного использования титаномагнетитов с высоким содержанием диоксида титана: автореф. ... д. т. н.: 05.16.2002. – М., 2001. – 30 с.

41 Патент 1414782 РФ. Способ получения искусственного рутила из обогащенных титансодержащих продуктов переработки титаномагнетитов. / З.И. Ализаре, Г.Б. Садыхов, А.М. Гусейн-заде; опубл. 07.08.1988, Бюл. №29. – 5 с.

42 Голдин БА, Рябков Ю.И., Истомин П.В. Петрогенетика порошков, керамики, композитов: монография / Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар, 2006. - 276 с.

43 Резниченко ВА., Аверин В.В., Олюнина Т.В. Титанаты: научные основы, технология, производство / Отв. ред. Л.И. Леонтьев. М.: Наука, 2010. - 267 с.

44 Добровольский И.П. Химия и технология оксидных соединений титана. Свердловск: УрО АН СССР, 1988. - 172 с.

45 Патент РФ 2082693, МПК С04В35/46. Способ получения оксидтитановой керамики / Б.А. Голдин, П.В. Истомин, Ю.И. Рябков, Н.А. Секушин, Г.П. Швейкин. Приоритет 20.12.1993; опубл. 27.06.1997. Бюл. № 18. - 4 с.

46 Патент РФ 2086690, МПК С22В34/12. Способ переработки лейкоксенового концентрата / Б.А. Голдин, П.В. Истомин, Ю.И. Рябков. Приоритет 11.05.1994; опубл. 10.08.1997. Бюл. № 22. - 4 с.

47 Рябков Ю.И. Карботермическое восстановление оксидов при получении новых карбидных материалов // Конструкции из композиционных материалов. 2006. - № 4. - С. 43-46.

48 Голдин БА., Рябков Ю.И., Истомин П.В., Грасс В.Э. Высокотемпературная восстановительная переработка оксидного минерального сырья. Екатеринбург: УрО РАН, 2001. 216 с.

49 Голдин БА., Рябков Ю.И., Истомин П.В., Швейкин Г.П. Устойчивые фазовые состояния системы TiO₂ - SiO₂ - C в условиях вакуума // Доклады РАН. 1996. Т. 350. - №2. - С. 223 - 225.

50 Hamor, L., 1986. Titanium dioxide manufacture, a world source of ilmenite, rutile, monazite and zircon. // Conference Proceedings. AusIMM, Perth, W.A, pp. – P. 143–146.

51 Водопьянов А.Г., Кожевников Г.Н. Разработка процессов извлечения диоксида титана из шлаков и лейкоксенового сырья. // Труды междунар. конгресса «Фундаментальные основы технологий переработки и утилизации техногенных отходов». – Екатеринбург, 2012. – С. 338-340.

52 Tianyan Xue, Lina Wang, Tao Qi, Jinglong Chu, Jingkui Qu, Changhou Liu. Decomposition kinetics of titanium slag in sodium hydroxide system // Hydrometallurgy. - 2009. - №95. – P. 22-27.

53 Зеленова И.М., Резниченко В.А. Обогащение титановых шлаков с целью получения сырья для производства металлического титана и его пигментного диоксида // Тезисы докладов III конгресса обогатителей стран СНГ. – М.: Альтекс, 2001. – С. 121-122.

54 Liu, Y.M., Qi, T., Chu, J.L., Tong, Q., Zhang, Y., Decomposition of ilmenite by concentrated KOH solution under atmospheric pressure. International J. Mineral Processing 81, - 2006. – P. 79–84.

55 Tong, Q.J., Qi, T., Liu, Y.M., Preparation of potassium titanate whiskers and titanium dioxide from titaniferous slag using KOH sub-molten salt method. Chinese J. Process Engineering 7 (1), - 2007. – P. 85–89.

56 Xue, T., Wang, L., Qi, T., Chu, J., Qu, J., Liu, C., Decomposition kinetics of titanium slag in sodium hydroxide system. // Hydrometallurgy - 2009. - № 95, - P. 22–27.

57 Zhang, S., Nicol, M.J., An electrochemical study of the reduction and dissolution of ilmenite in sulfuric acid solutions. Hydrometallurgy// № 97, - 2009. - P. 146–152.

58 Zhang, Y., Qi, T., Zhang, Y.,. A novel preparation of titanium dioxide from titanium slag. Hydrometallurgy № 96, - 2009. – P. 52–56.

59 М.А. Найманбаев, Н.Г. Лохова, Ж.А. Балтабекова, А.Е. Абишева, Г.К. Малдыбаев. Получение рутилового концентрата при переработке титаномагнетитового концентрата месторождения Тымлай. // Комплексное использование минерального сырья. – № 1. – 2016. С. 22-28.

60 Arao J. Manhigue, Walter W. Focke, Carvalho Madivate. Titania recovery from low-grade titaniferous minerals // Hydrometallurgy. - 2011. – P. 230-236.

61 WangDong, ChuJinglong, Lijie, QiTao, WangWeijing Anti-caking in the production of titanium dioxide using low-grade titanium slag via the NaOH molten salt method // Powder technology. - 2012. -№232. – P. 99-105.

62 Scott Middlemas, Z. Zak Fang, Peng Fan. A new method for production of titanium dioxide pigment // Hydrometallurgy. - 2013. - №131-132. – P. 107-113.

63 Desheng Chen, Longsheng Zhao, Yahui Liu, Tao Qi, Jianchong Wang, Lina Wang. A novel process for recovery of iron, titanium, and vanadium from titanomagnetite concentrates: NaOH molten salt roasting and water leaching processes // Journal of Hazardous Materials. - 2013. - №244-245. – P. 588– 595.

64 Yongjie Zhang, Tao Qi, Yi Zhang. A novel preparation of titanium dioxide from titanium slag // Hydrometallurgy. - 2009, - №96. – P. 52-56.

65 Lasheen T.A. Soda ash roasting of titania slag product from Rosetta ilmenite // Hydrometallurgy. – 2008. - №93. – P. 124-128.

66 Патент РФ 2518042. Способ переработки титановых шлаков / А.Г. Водопьянов, Г.Н. Кожевников; опубл. 10.06.2014, Бюл. №16. – 5 с.

67 Найманбаев М.А., Лохова Н.Г., Балтабекова Ж.А., Джурканов Ж.К., Абишева А.Е., Малдыбаев Г.К. // Технология комплексной переработки высокотитанистых титаномагнетитов. Международная научно-практическая конференция Абишевские чтения «Инновации в комплексной переработке минерального сырья». – Алматы, 2016. С. 507-511.

68 Fadoua Sallem, Rémi Chassagnon, Adel Megriche, Mohamed El Maaoui, Nadine Millot. Effect of mechanical stirring and temperature on dynamic hydrothermal synthesis of titanate nanotubes // Journal of Alloys and Compounds. Vol. 722, - 2017, – P. 785-796.

69 Найманбаев М.А., Лохова Н.Г., Абишева А.Е., Малдыбаев Г.К., Акчулакова С.Т. Водное выщелачивание примесей из спека титанового шлака с содой // Комплексное использование минерального сырья. – 2016. – № 3 (298) – С. 35-41.

70 G. Maldybayev., M. Naimanbaev, I. Shadrinova, N. Lokhova, R. Sharipov. Study of soda effect on the sintering of low titanium slag // Journal of chemical technology and metallurgy – Vol. 53, – 2018, – P. 564-571.

71 Лучинский Г.П. Химия титана. – М.: Химия, 1971. – 472 с.

72 Батыгин В.Г. Об образовании и некоторых свойствах титанатов натрия // Журнал неорганической химии. – М.: Наука, 1967, – Т. 12. Вып. 6. – С. 1442-1452.

73 Алексеев В.Н. Курс качественного химического анализа. – М.: Химия, 1973. - 584 с.

74 Водопьянов А.Г., Кожевников Г.Н. Получение концентрата диоксида титана из шлака восстановительной плавки ильменита // Журнал прикладной химии. – 2013, - Т. 86. Вып. 1. – С. 135-137.

75 Малдыбаев Г., Найманбаев М., Лохова Н. Влияние типа кислоты на структуру диоксида титана // Промышленность Казахстана – № 2 (103). – 2018. – С. 28-31.

76 Парфенов О.Г., Пашков Г.Л. Проблемы современной металлургии титана. Изд-во СО РАН. – Новосибирск, 2008. – 279 с.

77 Критовников А.Н., Вигдорович В.Н. Химическая термодинамика - М.: Металлургия, 1973. – 256 с.

78 Крамер С.М., Горячев И.Г., Лайнер Ю.А., Артамонова И.В., Терехова М.В. Расчет растворимости TiO_2 и титанатов в растворах серной кислоты // Металлы. – 2014. – № 5. – С. 28-31.

79 Sneha Samal. The dissolution of iron in the hydrochloric acid leach of titania slag obtained from plasma melt separation of metalized ilmenite // Chemical Engineering Research and Design. Vol. 89, - 2011, - P. 2190-2193.

80 Малдыбаев Г.К., Найманбаев М.А., Шадрунова И.В. // Получение диоксида титана из низкотитановых шлаков. Труды международной научно-

практической конференции «Интеграция науки, образования и производства – основа реализации Плана нации (Сагиновские чтения №9)». – Караганда. 2017, – С. 346-348.

81 Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия.- М.: Металлургия, 1968. – 520 с.

82 Заблоцкая Ю.В., Садыхов. Г. Б., Гончаренко Т.В. Исследование кинетики автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата щелочными растворами. // Металлы. – 2015. – №1. – С 3-7.

83 George D. Panagiotou, Theano Petsi, Kyriakos Bourikas. Mapping the surface (hydr)oxo-groups of titanium oxide and its interface with an aqueous solution: The state of the art and a new approach. // Advances in Colloid and Interface Science. - Vol. 142, - 2008, - P. 20-42.

84 Soumen Das, Dae-YoungKim, Han-Seok Choi, Yoon-BongHahn. Studying trivalent/bivalent metal ion doped TiO₂ as p-TiO₂ in bipolar heterojunction devices. // Materials Chemistry and Physics. - Vol. 129, - 2011, - P. 887-891.

85 Герасимов Я.И., Крестовников А.Н., Шахов А.С. Химическая термодинамика в цветной металлургии. - М.: Металлургиздат, 1963. - Т.3. - 283 с.

86 Справочник химика. - М.: Химия, 1964. - Т.2. - 1168 с.

87 Бригг У., Кларингбулл Г. Кристаллическая структура минералов. - М.: Мир, 1967. - 390 с.

88 Vaishaali Natarajan. Titanium dioxide nanoparticles trigger loss of hepatic function and perturbation of mitochondrial dynamics in primary hepatocytes. Chemical&Biomolecular engineering theses, Dissertations, &Student research. / University of Nebraska - Lincoln. - 2015. - 25 p.

89 Поваренных А.С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. - Киев: Наукова думка, 1966. - 548 с.

90 Shui-shiLIU, Yu-feng GUO, Guan-zhou, QIU, Tao JIANG, feng CHEN. Preparation of Ti-rich material from titanium slag by activation roasting followed by acid leaching // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. Volume 23, 2013, P. 1174-1178.

91 «Диоксид титана» // <http://chem.eurohim.ru> 23.11.2016 г.

92 Кауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. - М.: ИЛ, 1962. - Ч. 1. - 423 с.

93 Ивашенцев Я.И., Корытцева Л.Н., Черепанова В.Я. Исследование влияния термической обработки на реакционную способность оксидов титана, циркония и гафния // Журнал прикладной химии. - 1979. - №6. - С. 1399-1401.

94 Nayl A.A., Ismail I.M., Aly H.F. Ammonium hydroxide decomposition of ilmenite slag. // Hydrometallurgy. - 2009. - № 98. - P. 196-200.

95 Siqi He, Hongjuan Sun, Daoyon gTan, Tongjiang Peng. Recovery of Titanium Compounds from Ti-enriched Product of Alkali Melting Ti-bearing Blast Furnace Slag by Dilute Sulfuric Acid Leaching // Procedia Environmental Sciences. - Vol. 31, - 2016, - P. 977-984.

96 Sneha Samal. Preparation of synthetic rutile from pre-treated ilmenite/Ti-rich slag with phenol and resorcinol leaching solutions // Hydrometallurgy. - Vol. 137, - 2013, - P. 8-12.

97 Патент US 6375923 B1 Processing titaniferous ore to titanium dioxide pigment / Willem P.C. Duyvesteyn, Bruce James Sabacky, Dirk Edmund Victor Verhulst, Paul George West-Sells, Timothy Malcome Spitler, Andrew Vince, James R. Burkholder, Bernardus Josephus Paulus Maria Huls, - 23.04.2002.

98 A.A.Nayl, H.F.Aly. Acid leaching of ilmenite decomposed by KOH // Hydrometallurgy. - Vol. 97, - 2009, - P. 86-93.

99 Lasheen, T.A.I.,. Thermal treatment of titania slag under oxidation-reduction conditions. The Journal of Ore Dressing, 9(18). – 2007. - P. 17-24.

100 Yufeng Guo, Shuishi Liu, Tao Jiang, Guanzhou Qiu, Feng Chen. A process for producing synthetic rutile from Panzhihua titanium slag // Hydrometallurgy. - Vol. 147–148, - 2014, - P. 134-141.

Приложение А

ТОО «Фанкор Интернэшнл»
Адрес: Казахстан, г. Алматы, Нижняя Пятилетка,
ул. Спасская, д 64 а

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ
№ 3 от 9 октября 2017 г.

Заказчик АО «Институт металлургии и обогащения»
Наименование продукции Диоксид титана
Предприятие изготовитель продукции АО «Институт металлургии и обогащения»,
г. Алматы, ул. Шевченко, уг. ул. Валиханова 29/133
Дата испытаний 18.09 - 6.10.2017
Виды испытаний Соответствие ГОСТ 9808-84

Результаты испытания

Измеряемый показатель	Нормативное значение	Результаты испытаний
Белизна, у.е.	94-99	95
Диспергируемость, мкм	7-14	14
Маслоемкость, г/100 г	10-15±20	20
К свету, балл	8	8
К температуре, °С	180	180
К воде	5	5
К льняному маслу	5	5
К кислотам	5	5
К щелочам	5	5
К уайт-спириту	5	5

Заключение Образец диоксида титана соответствует марке Р-02, используемый в качестве пигмента при производстве лакокрасочных материалов.

Генеральный директор

Сабитов М.Ш.

Главный технолог

Пальцева Н.Г.



Приложение Б



МИНИСТЕРСТВО ЮСТИЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

УДОСТОВЕРЕНИЕ АВТОРА

№ 97861

Настоящим удостоверяется, что Малдыбаев Галымжан Кенжекеевич (KZ)

и Найманбаев Мадали Абдуалиевич (KZ); Избасханов Кылышбек Сатылганович (KZ); Онаев Мурат Ибрагимович (KZ); Ультаракова Алмагуль Амировна (KZ); Уласюк Светлана Михайловна (KZ); Алжанбаева Надира Шариповна (KZ)

является(ются) автором(ами) изобретения

(11) 32065

(54) Способ переработки низкотитанистых титаномагнетитовых концентратов

(73) *Патентообладатель:* Акционерное общество "Институт металлургии и обогащения" (KZ)

(21) 2015/1333.1

(22) 13.11.2015

Заместитель министра юстиции
Республики Казахстан

Э. Азимова

Приложение В

Жауапкершілігі шектелген
серіктестік
«TENIR - LOGISTIC»

Қазақстан Республикасы, 050004,
Алматы, Қ-сы, Жібек Жолы дангалы, 76
тел: (+7-727) 273-11-20,
факс: (+7-727) 273-11-20
E-mail: logistic@tenir.com
РНН 600500089215
БИН 010740003030



Товарищество с ограниченной
ответственностью
«TENIR - LOGISTIC»

Республика Казахстан, 050004,
г. Алматы, пр. Жибек Жолы, 76
тел: (+7-727) 273-11-20,
факс: (+7-727) 273-11-20
E-mail: logistic@tenir.com
РНН 600500089215
БИН 010740003030

Исх. № 022/2 от 18 апреля 2014 года
На № от _____ 2014 года
Вх. № от _____ 2014 года

**Президенту АО «Центр наук о Земле,
металлургии и обогащения»
член-корр. НАН РК Абишевой З.С.**

Наша компания ТОО «TENIR-LOGISTIC» является недропользователем титаномагнетитового месторождения Тымлай в Жамбылской области. Руды этого месторождения являются комплексными и очень труднообогатимыми. В результате многолетних работ нами получен комплексный высокотитанистый титаномагнетитовый концентрат, для которого сейчас актуальна разработка технологии переработки с получением низкоуглеродистого чугуна с переводом титана в шлак для дальнейшего его извлечения.

Мы сотрудничаем с лабораторией титана и редких тугоплавких металлов Вашего института по отработке оптимальных режимов процессов разделения железа и титана в отдельные продукты с получением из шлака товарного продукта с необходимыми качественными характеристиками и содержанием диоксида титана, соответствующим нормативным требованиям.

Проводимая научно-исследовательская работа является чрезвычайно перспективной и, при получении положительных результатов, мы готовы применить их на практике при дальнейшей реализации проекта.

С уважением,
Директор



Родкин В.И.

стр. 1 из 1