

УДК 661.882.221

В.М. Проценко, доцент, к.т.н.

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТИТАНОВОГО СЫРЬЯ ФЕДОРОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ УКРАИНЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПИГМЕНТНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА

Запорожская государственная инженерная академия

Вивчена можливість використання ільменітового концентрату Федорівського родовища України для виробництва пігментного двооксиду титану. Лабораторні дослідження реакційної спроможності такого концентрату виконували методом калориметричних вимірювань порівняно з норвезьким ільменітовим концентратом, якого найбільш часто використовують у сульфатній технології виробництва пігментного двооксиду титану. Показано, що за незначних змінювань у технології розкладання ільменітовий концентрат зазначеного родовища можна використовувати як сировину для виробництва пігментного двооксиду титану.

Ключові слова: ільменітовий концентрат, пігментний двооксид титану, розкладання, витягання до розчину сірчаної кислоти

Изучена возможность использования ильменитового концентрата Федоровского месторождения Украины для производства пигментного диоксида титана. Лабораторные исследования реакционной способности данного концентрата выполняли методом калориметрических измерений в сравнении с норвежским ильменитовым концентратом, используемым в сульфатной технологии производства пигментного диоксида титана. Показано, что при незначительных изменениях технологии разложения ильменитовый концентрат указанного месторождения можно использовать в качестве сырья для производстве пигментного диоксида титана.

Ключевые слова: ильменитовый концентрат, пигментный диоксид титана, разложение, извлечение в раствор серной кислоты

The possibility of use ilmenite concentrate of Ukraine Fedorovskij deposit for production of pigmented titanium dioxide has been studied. Laboratory researches of reactivity for concentrate were carried out by a method of calorimetric measurements in comparison with Norwegian ilmenite concentrate which is most often used in sulphate technology pigmented TiO_2 . It is shown, that mentioned ilmenite concentrate can be used as raw material by production of pigmented titanium dioxide at light changes of decomposition technology in comparison with Norwegian ilmenite concentrate.

Keywords: ilmenite concentrate, pigmented titanium dioxide, decomposition, extraction in a solution of sulfuric acid

Введение. В Украине работают два крупных предприятия по производству пигментного диоксида титана сульфатным способом: ПАО «Крымский титан» и ПАО «Сумыхимпром». Суммарный объем производства предприятий достигает 160 тыс. т. пигментного диоксида титана, что составляет около 2 % его мирового производства [1].

Основным сырьем для сульфатного способа производства пигментного диоксида титана служит неизменный ильменитовый концентрат с содержанием 46...52 % TiO_2 и соотношением $FeO:Fe_2O_3$ 1,9...2,2. Особенно жесткие требования предъявляют к содержанию примесей хрома, фосфора, марганца и ванадия (0,001; 0,0015; 0,025 и 0,004 соответственно в пересчете на отношение содержания соответствующего оксида к содержанию диоксида титана в исходном сырье). Однако запасы таких руд ограничены.

Концентраты большинства крупных месторождений титановых руд по химическому, минералогическому составам и химико-технологическим свойствам не отвечают вышеуказанным требованиям [2].

Постановка задачи. Задачей данной работы является исследование возможности применения ильменитового концентрата Федоровского апатит-ильменитового месторождения Украины (проба № 1) [3] для производства пигментного диоксида титана. В качестве образца для сравнения использовали стандартный норвежский ильменитовый концентрат (проба № 2), который наиболее часто используют в сульфатной технологии производства пигментного диоксида титана; его реакционная способность и технологические особенности хорошо известны [4].

Методика исследований. Одной из определяющих стадий производства пигментного диоксида титана является разложение ильменитового концентрата концентрированной серной кис-

лотой [4]. В связи с этим исследования реакционной способности проб ильменитового концентрата выполняли методом квазиadiaбатических калориметрических измерений и определения термокинетики растворения ильменитового концентрата в серной кислоте [5].

Для лабораторных исследований отбирали пробы ильменитового концентрата, которые предварительно измельчали, при этом, согласно седиментационному анализу, более 80 % частиц концентрата имели диаметр около 0,04 мм.

Исследования реакционной способности проб ильменитового концентрата при растворении в серной кислоте выполняли в квазиadiaбатическом калориметре, состоящем из aдиабатического сосуда, оборудованного нагревателем, мешалки и датчика температуры. В процессе исследований реакцию инициировали при фиксированной постоянной температуре и концентрации серной кислоты. Раствор серной кислоты помещали в калориметрический сосуд и нагревали до заданной температуры при помощи электрического нагревателя, после чего в него вводили навеску ильменитового концентрата, нагретого до той же температуры. После начала реакции разложения фиксировали изменение температуры в сосуде. Увеличение температуры

и скорости процесса служили основными характеристиками реакционной способности концентрата.

Исследование реакционной способности концентрата выполняли также другим способом: при комнатной температуре серную кислоту смешивали с навеской ильменитового концентрата. Смесь помещали в калориметр и нагревали до температуры начала реакции взаимодействия ильменита с кислотой.

Извлечение диоксида титана в раствор определяли, как отношение массы диоксида титана, растворенного в серной кислоте, к его массе в исследуемой пробе ильменитового концентрата, а также на основании анализов исходного ильменитового концентрата, раствора и нерастворенного остатка.

По завершении реакции разложения раствор разбавляли водой и анализировали. Твердый остаток отфильтровывали, несколько раз промывали водой и высушивали. По результатам анализа определяли количество растворенного диоксида титана и вычисляли его извлечение.

Полученные результаты и их обсуждение. В табл. 1 приведены результаты химического анализа проб № 1 и 2.

Таблица 1 – Химический состав проб № 1 и 2 ильменитового концентрата

Соединение	Химический состав, % масс.		Погрешность определения $\pm \Delta$
	проба № 1	проба № 2	
TiO_2	47,11	44,50	0,150
Fe	33,74	35,00	0,400
FeO	37,10	34,00	0,400
Fe_2O_3	7,10	12,00	0,400
SiO_2	3,90	2,80	0,130
Al_2O_3	0,95	0,60	0,050
MgO	1,13	4,60	0,100
CaO	1,30	0,26	0,040
MnO	1,21	0,27	0,040
Cr_2O_3	0,02	0,02	0,004
V_2O_5	0,20	0,16	0,030
ZrO_2	0,05	-	0,005
Nb_2O_5	0,007	-	0,002
P_2O_5	0,094	-	0,010
SO_3	0,038	-	0,010
C	0,002	-	0,0005

Анализ представленных данных показывает, что исследуемая проба № 1 содержит немного больше (на 2,5 %) диоксида титана и немного меньше оксида железа (III), чем проба № 2. Это может оказать влияние на процесс растворения в серной кислоте. Более высокое содержание ок-

сида железа (III) обеспечивается ускорением реакции ильменита с серной кислотой при температуре ниже 100 °C за счет более высокого тепловыделения при реакции. Диоксид титана реагирует при более высокой температуре и концентрации серной кислоты. Было обнаружено не-

большое содержание ниобия и циркония в пробе № 1. В пробе № 2 оксиды указанных элементов отсутствуют.

Первую серию опытов по разложению пробы № 1 выполняли в стандартных лабораторных условиях, то есть в условиях разложения пробы № 2 (45 % TiO_2), а именно:

- температура начала реакции - 80 °С;
- концентрация серной кислоты - 84 %;
- масса навески концентрата - 100 г;
- размер частиц концентрата - 20 % остатка на сите 0,04 мм;
- отношение H_2SO_4 /ильменит - 3,28.

На рис. 1,а представлено изменение температуры в этих условиях. После начала реакции разложения пробы № 1 температура раствора медленно повышается и достигает максимального значения 137 °С, тогда как для пробы № 2 максимальная температура составляла 174 °С. Это можно объяснить экранированием реакционной поверхности и замедлением диффузионных процессов. Извлечение диоксида титана составляло 72,7 %.

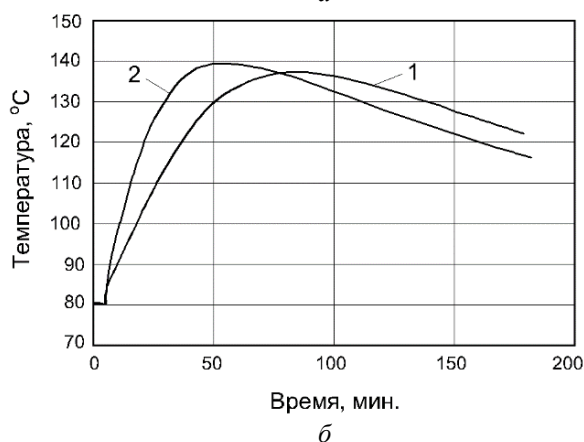
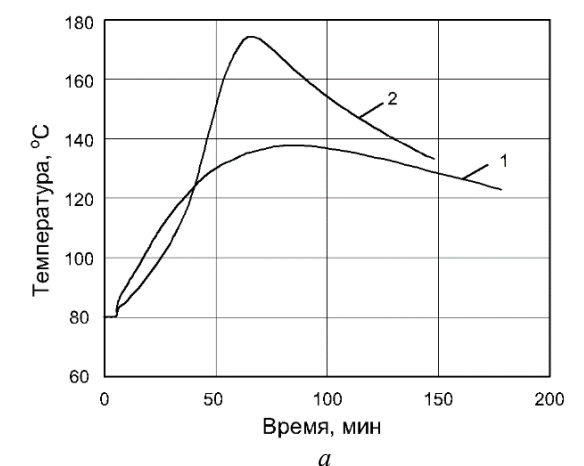


Рисунок 1 – Термокинетические кривые в первой (а) и второй (б) сериях опытов: а - 1, 2 – пробы № 1 и 2, соответственно, б - 1, 2 – концентрация H_2SO_4 84 и 86 %

Из-за низкого извлечения диоксида титана в первой серии опытов начальные условия для реакции разложения во второй серии были изменены: начальную концентрацию серной кислоты повысили до 86 %. Термокинетические кривые для пробы № 1 при концентрации серной кислоты 84 и 86 % приведены на рис. 1,б. При максимальной температуре 140 °С извлечение диоксида титана составляет всего 65 %.

В третьей серии экспериментов отношение H_2SO_4 /ильменит было понижено до 1,62. Предварительно готовую смесь ильменитового концентрата и серной кислоты нагревали до температуры 85 °С. При достижении этой температуры электрический нагреватель отключали, и дальнейшее повышение температуры происходило только за счет протекания химической реакции в автотермическом режиме. Экспериментальные условия были следующими:

- концентрация серной кислоты - 86 %;
- масса навески концентрата - 100 г;
- размер частиц концентрата - 20 % остатка на сите 0,04 мм;
- отношение H_2SO_4 /ильменит - 1,62.

Результаты третьей серии опытов приведены на рис. 2.

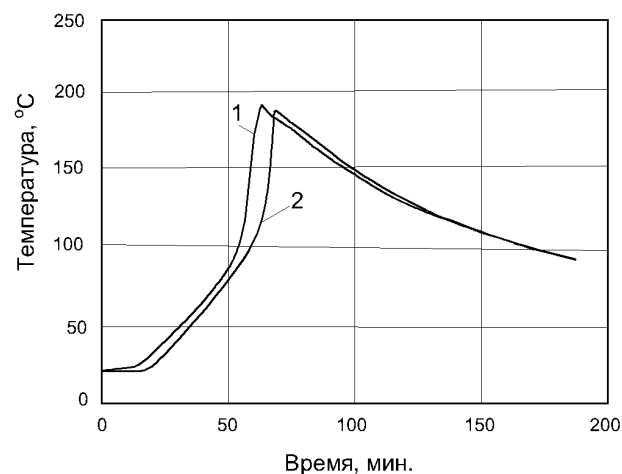


Рисунок 2 – Термокинетические кривые разложения пробы № 1 (кривая 1) и пробы № 2 (кривая 2)

В приведенных выше условиях реакция протекает интенсивно, и температура быстро увеличивается до максимального значения. Наблюдается некоторое превышение максимальной температуры реакции для пробы № 1 по сравнению с пробой № 2. Это может быть опасным фактором в промышленных условиях, привести к нарушению теплового равновесия и выбросам жидкой реакционной массы из аппарата разложения.

Кривые, приведенные на рис. 2, показывают, что реакция разложения для проб № 1 и 2 протекает в аналогичных условиях. Отличие заключается лишь в том, что для пробы № 1 реакция разложения начинается немного раньше, чем для пробы № 2 и продолжительность так называемой главной реакции [4] больше. В этих условиях максимальная температура реакции разложения достигает 194 °С, и извлечение диоксида титана в раствор составляет 92,6 %, для сравнения в тех же условиях извлечение диоксида титана для пробы № 2 составляет 88 %.

Более раннее начало реакции разложения для пробы № 1 может быть связано с несколько отличным гранулометрическим составом – более мелкими частицами, что является результатом его более высокой размалываемости.

На основании вышеизложенного можно заключить, что проба № 1 (ильменитовый концентрат Федоровского месторождения) имеет более низкую реакционную способность, чем проба № 2 (норвежский концентрат) и поэтому процесс разложения необходимо выполнять в более концентрированной серной кислоте и при более высокой температуре для инициирования реакции.

Выводы. Ильменитовый концентрат Федоровского месторождения можно классифицировать как сырье, подобное норвежскому ильменитовому концентрату и можно использовать в качестве сырья при производстве пигментного диоксида титана при незначительных изменениях технологии разложения.

Бібліографічний список

1. **Гелеш, А. Б.** Вдосконалення технологічного процесу очищення викидних газів реакторів розкладу ільменіту у виробництві пігментного титану (IV) оксиду [Текст] / А. Б. Гелеш // Вісник Національного університету «Львівська політехніка» «Хімія, технологія речовин та їх застосування». – 2014. – № 787. – С. 66-70. – Бібліогр.: с. 70.
2. **Гурьянова, Т. П.** Расширение рудной базы и направление технического развития производства титановых пигментов [Текст] / Т. П. Гурьянова, В. П. Печенкин, Н. Ф. Рябчикова и др. // Металлургическая и горно-рудная промышленность. – 2001. – № 1 (196). – С. 79-81. – Библиогр.: с. 81.
3. **Соколовский, В. П.** Начало освоения Федоровского месторождения [Текст] / В. П. Соколовский // Титан. – 2004. – № 1. – С. 9-10.
4. **Скомороха, В. Н.** Производство двуокиси титана пигментной сульфатным способом [Текст] / В. Н. Скомороха, В. Г. Зареченный, И. П. Воробьева, С. В. Вакал. – Сумы: АТЗТ «Арсенал-Пресс», 2002. – 204 с. – Библиогр.: с. 197-198. – 360 экз. – ISBN 966-566-193-0.
5. **Мейтис, Л.** Введение в курс химического равновесия и кинетики [Текст] / Л. Мейтис. – М. : Мир, 1984. – 484 с. – Библиография в конце каждой главы. – 3500 экз.

Стаття надійшла до редакції 24.12.2015 р.
Рецензент, проф. Г.О. Колобов

Текст даної статті знаходиться на сайті ЗДІА в розділі Наука
<http://www.zgia.zp.ua>