

УДК 546.824-31,661.878

ПРОИЗВОДСТВО ОТЕЧЕСТВЕННОГО ДИОКСИДА ТИТАНА НА ОСНОВЕ ФТОРАММОНИЙНОГО СПОСОБА ПЕРЕРАБОТКИ ИЛЬМЕНИТА

Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И.

Томский политехнический университет

Приведены результаты исследований процесса переработки ильменита с помощью фторидов аммония с получением диоксида титана. Описана кинетика реакции гидрофторирования ильменита фторидом аммония. Рассчитан материальный баланс и разработана технологическая схема процесса.

Диоксид титана является одним из основных продуктов химической промышленности. Большая его часть используется в качестве белого пигмента в лакокрасочной промышленности. Ежегодно в России потребляется около 50 тыс. тонн диоксида титана, при этом его производство в нашей стране отсутствует. Обширный рынок диоксида титана заполнен украинским и финским импортом, в тоже время в РФ существуют крупнейшие в мире запасы титанового сырья – ильменита [1,2].

В последние годы встает вопрос о необходимости освоения отечественных месторождений титаносодержащих руд и россыпей. Из разведанных в России месторождений титана предпочтительными для промышленного освоения являются россыпные ильменит-рутил-цирконовые месторождения [3]. В Федеральной программе «Титан России» предусматривается промышленное освоение ряда россыпных месторождений, из которых наиболее подготовленными являются Туганское месторождение в Томской области и Куранахское месторождение в Амурской области [4].

В настоящее время в промышленности применяется сернокислотный метод разложения ильменита [5]. Метод сложен, требует многих операций; главные из них: вскрытие концентрата, очистка сульфатных растворов, гидролиз растворов, прокаливание гидроксида до диоксида. Недостатком использования сернокислотного метода является необходимость в транспортировке или получении на месте серной кислоты, а в конце технологической линии необходимость утилизации большого количества сернокислотных растворов. В современных условиях экологические нормы затрудняют использование сернокислотного метода в полной мере.

В качестве альтернативной технологии переработки ильменита рассмотрен фтороаммонийный способ получения диоксида титана. Фториды аммония являются наиболее удобными фторирующими агентами, их свойства и преимущества описаны в [6,7]. Недавно опубликованы работы по изучению процесса разложения фторидом аммония цирконовых [8,9,10] и кварц-топазовых руд [11].

Известно, что ильменит реагирует с фторидами аммония с образованием нестехиометрических соединений фторотитаната и фтороферрата аммония [12,13,14,15].

Фтороаммонийный метод позволяет в одну стадию выделить из ильменита тетрафторид титана и перевести его в форму диоксида титана. Метод сочетает в себе операции по разложению ильменита с одновременной очисткой от примесей железа, хрома и тория. Метод не требует использования агрессивных реагентов и не приводит к образованию жидких или каких-либо других отходов. Предлагаемый способ позволяет получать как рутильную, так и анатазную форму диоксида титана.

Экспериментальная часть работы проводилась с ильменитовым концентратом Туганского горнообогатительного комбината «Ильменит» [16]. Представленная проба ильменитового концентрата, кроме большого количества лейкоксена, содержала примеси хрома – до 1,5 % и фосфатов – до 0,1 %. Наличие этих примесей характерно для большинства ильменитовых концентратов и часто затрудняет использование диоксида титана, полученного по классической технологии, в качестве пигмента. Одним из преимуществ предлагаемой технологии является независимость состава конечного титанового продукта от качества исходного ильменита.

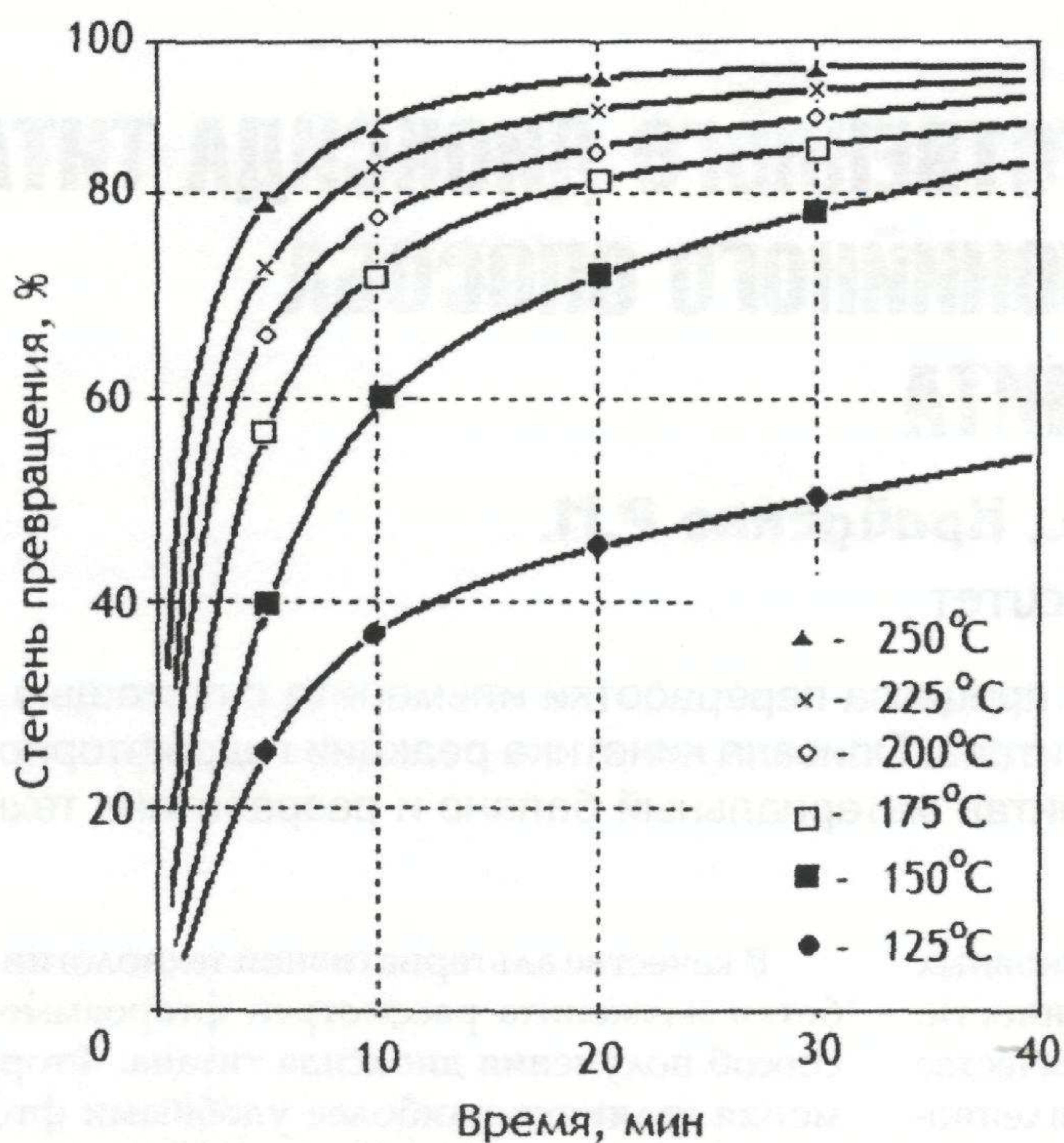
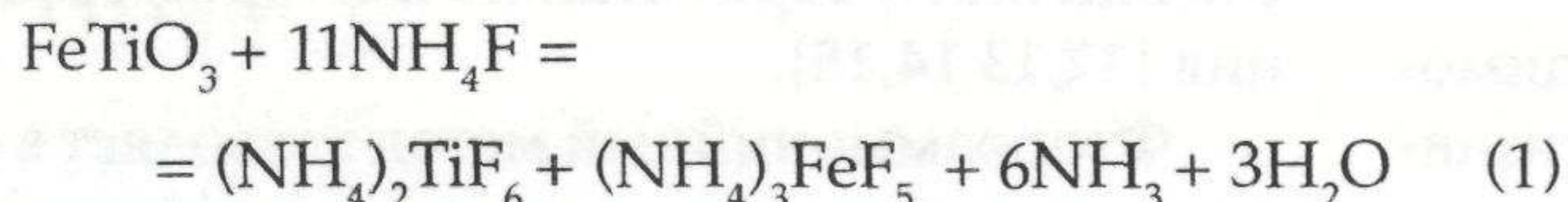
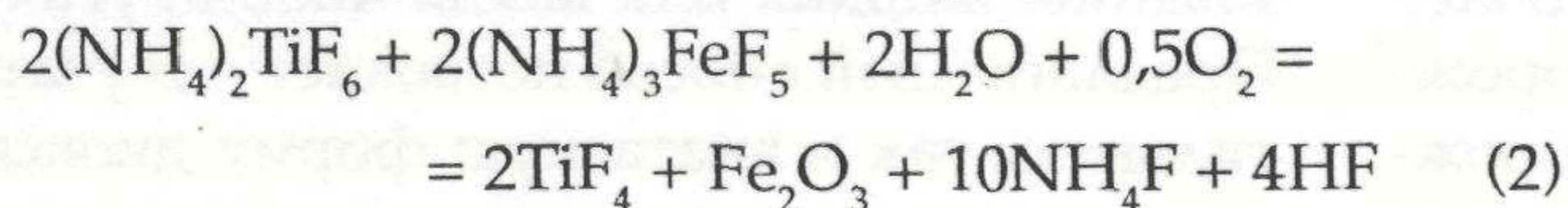


Рис. 1. Кинетика фторирования ильменита фторидом аммония.

Взаимодействие ильменита с фторидом аммония идёт с образованием гексафторотитаната аммония и пентафтороферрата аммония по реакции 1.



Эта реакция начинается при температуре плавления фторида аммония – 125°C, при температуре 280°C происходит разложение $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ до TiF_4 , в тоже время гексафтороферрат аммония подвергается окислению кислородом воздуха с одновременным пиролизом по реакции 2.



При этом летучие при температуре выше 280°C компоненты – тетрафторид титана, аммиак, вода, фторид аммония отделяются от оксида железа (III).

Экспериментально была изучена кинетика процесса фторирования ильменита фторидами аммония. На рисунке 1 приведены графические изображения степени превращения ильменита в зависимости от температуры и времени.

Обработку результатов эксперимента проводили по уравнению Яндера

$$(1-(1-\alpha)^{1/3})^2 = k t.$$

Зависимость степени превращения от времени для данного процесса выглядит следующим образом:

$$\alpha = 1 - [1 - (178,5 \cdot 10^6 \cdot e^{(-58000/RT)} \cdot t)^{1/2}]^3$$

Энергия активации процесса составила величину 58 кДж/моль. Процесс протекает в кинетической области реагирования. Способ ускорения процесса – повышение температуры.

Многочисленные попытки довести степень реагирования до 100% не удалось вследствие частичного пиролиза тетрафторида титана. Этот вывод подтверждается рентгено-флуоресцентным анализом, по данным которого в зависимости режимов проведения эксперимента в остатке ходится 15-20% оксида титана.

В работе [13] указывается на то, что при субlimации тетрафторида титана на холодной поверхности тигля появляется серый налет частично восстановленных фторидов и оксифторидов титана. В рамках нашей работы эксперимент проводился на пилотной установке для непрерывного фторирования ильменита. Оказалось, что при непрерывном потоке фторидов образуется, только тонкая плёнка оксифторидов титана, которая не влияет на ход процесса и является незначительным побочным продуктом. Возможно, что образование частично восстановленных оксифторидов титана связано с выделением аммиака на первой стадии процесса. Потеря титана в результате осаждения оксифторидов на стенках аппарата составила менее 1%, при потоке газообразного сублимирующего тетрафторида титана около 100 г/ч по трубопроводу диаметром 15 мм.

Удалось решить проблему загрузки ильменита и фторида аммония в реактор. Первоначально смесь сухого фторида аммония и ильменита с помощью шнекового питателя подавали в лабораторную барабанную вращающуюся печь. Фторид аммония плавился, вступал во взаимодействие с ильменитом и образовывал прочный спек комплексных фторидов, в результате происходило заклинивание шнека. Наиболее удобной организацией процесса оказалось совмещение операции упаривания раствора фторида аммония смешанного с ильменитом с последующим взаимодействием расплавленного фторида аммония с ильменитом. Совмещение операций позволяет избежать проблем, возникающих при обычном выпаривании раствора и кристаллизации фторида аммония. Технологический процесс удобно осуществить в барабанном аппарате футерованном фторопластом, при температуре 150° – 200°C. Полученная смесь комплексных фторидов, образованных по реакции (1) поступает в следующий аппарат, где при температуре 400°C происходит их разложение и отделение газообразного тетрафторида титана от твёрдого оксида железа по реакции (2).

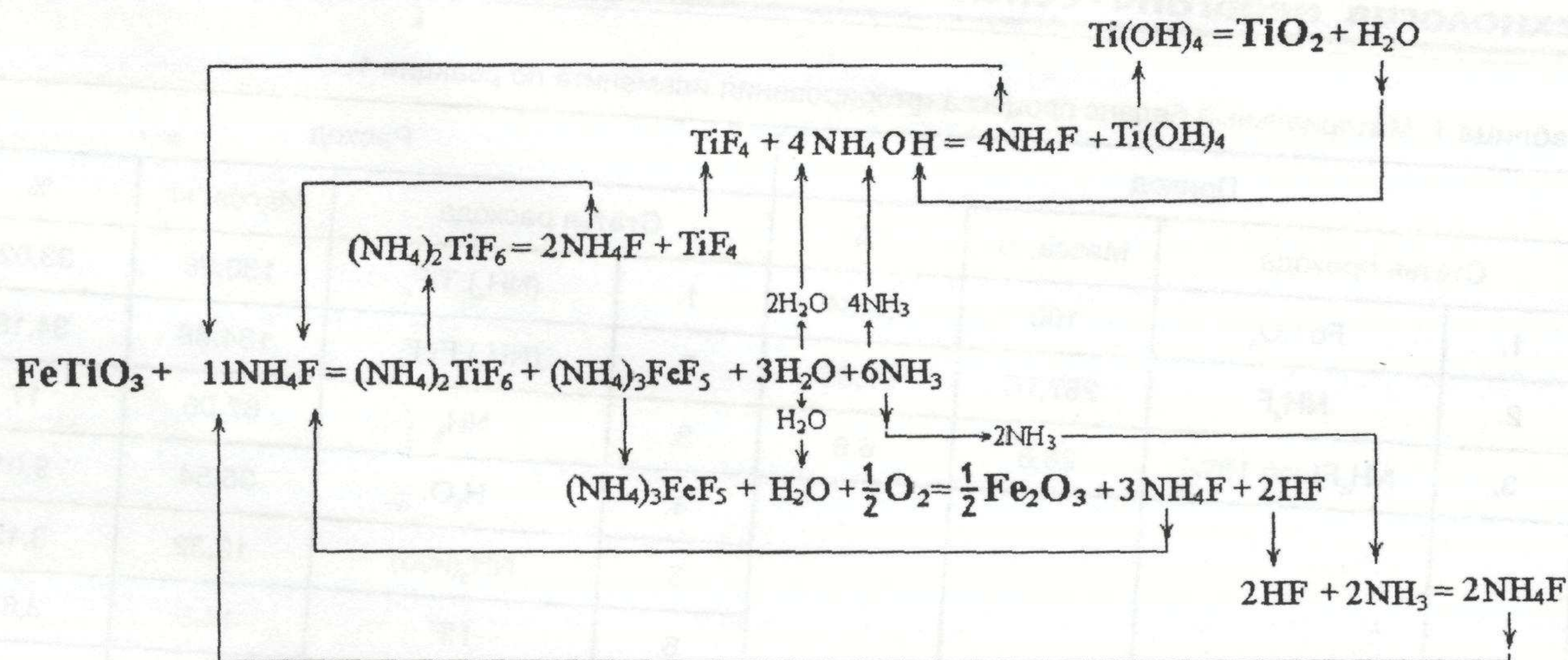
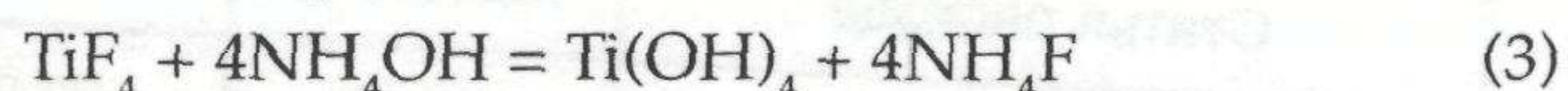


Рис. 2. Химизм процесса фтороаммонийного разложения ильменита до диоксида титана и оксида железа (III).

Гексафторотитанат аммония под действием температуры разлагается на газообразные тетрафторид титана, аммиак, фтороводород, воду, которые улавливаются и взаимодействуют при охлаждении по реакции 3.



Таким образом происходит регенерация фторида аммония и осаждение гидроксида титана. На рисунке 2 приведена схема, раскрывающая химизм процесса и наглядно изображающая возврат в цикл фторида аммония.

Согласно приведённой схеме единственным расходным реагентом при фтороаммонийной переработке ильменита является кислород воздуха, необходимый для окисления железа до трёхвалентного состояния. По стехиометрии для окисления железа в 100 кг ильменита необходимо 5,26 кг кислорода, что соответствует 37 м³ воздуха.

Для составления технологической карты процесса были рассчитаны материальные потоки на всех стадиях процесса на 100 кг ильменита. Материальные балансы процесса взаимодействия ильменита с фторидом аммония и процесса разложения комплексных фторидов приведены соответственно в таблицах 1 и 2.

Технологическая схема цеха получения диоксида титана и оксида железа из ильменита представлена на рисунке 3.

Для получения диоксида титана и оксида железа необходимо смешать согласно стехиометрии ильменит (FeTiO_3) и раствор фторида аммония (NH_4F), протекает реакция фторирования, в результате которой образуются фтороаммонийные комплексы титана и железа, газообразные аммиак и вода отводятся на станцию регенерации аммиачной воды.

Пентафтороферрат аммония подвергается пиролизу с образованием оксида железа и газообразных фтороводорода, аммиака, воды, которые отправляются на регенерацию фторида аммония. Полученная взвесь гидроксида титана в растворе фторида аммония фильтруется. Маточник, раствор фторида аммония, направляется на фторирование следующей партии ильменита. Гидроксид титана, прокаливается, пары воды отводятся на станцию регенерации аммиачной воды, после прокалики получается диоксид титана.

Замкнутость схемы и возможность практического возврата всех реагентов в систему позволяет организовать высокотехнологичный участок с высокими экономическими показателями, рисунок 4.

Приведённая схема процесса разложения ильменита и получения диоксида титана и оксида железа (III), отличается простотой реализации. Все аппараты схемы стандартные и выпускаются отечественными производителями химической аппаратуры, что позволяет в короткие сроки и с высоким экономическим эффектом внедрить предложенную технологию в промышленность.

Выводы

1. Предложена технологическая реализация способа получения диоксида титана, основанного на взаимодействии ильменита с фторидом аммония с последующей отгонкой тетрафторида титана и его гидролизом.
2. Изучена кинетика процесса фторирования, определены энергия активация и константа скорости реакции.
3. Рассчитан материальный баланс процесса, на основании которого составлена технологическая схема.

Таблица 1. Материальный баланс процесса фторирования ильменита по реакции 1.

Приход			Расход				
Статья прихода	Масса, кг	%	Статья расхода	Масса, кг	%		
1.	FeTiO ₃	100	25,34	1.	(NH ₄) ₂ TiF ₆	130,26	33,02
2.	NH ₄ F	267,76	67,86	2.	(NH ₄) ₃ FeF ₅	134,88	34,18
3.	NH ₄ F(изб 10%)	26,8	6,8	3.	NH ₃	67,06	17
				4.	H ₂ O	35,54	9,01
				5.	NH ₃ (изб)	12,32	3,12
				6.	HF	14,5	3,67
Итого		394,56	100	Итого		394,56	100

Таблица 2. Материальный баланс процесса разложения комплексных фторидов по реакции 2.

Приход			Расход				
Статья прихода	Масса, кг	%	Статья расхода	Масса, кг	%		
1.	(NH ₄) ₂ TiF ₆	130,26	46,16	1.	TiF ₄	81,58	28,91
2.	(NH ₄) ₃ FeF ₅	134,88	47,79	2.	Fe ₂ O ₃	52,64	18,65
3.	H ₂ O	11,84	4,19	3.	NH ₃	55,92	19,81
4.	O ₂	5,26	1,86	4.	HF	92,1	32,63
Итого		282,24	100	Итого		282,24	100

4. Предложена схема участка разложения ильменита и получения диоксида титана с использованием только стандартных химических машин и аппаратов.

Библиография

1. www.tio2.ru
2. www.aricom.ru
3. Быховский Л.З., Тигунов Л.П., Зубков Л.Б. Освоение сырьевой базы титана – актуальная задача горной промышленности // Ж. «Минеральные ресурсы России», № 4, 2001 г.
4. Министерство природных ресурсов РФ, Академия Наук РФ. «Основные положения программы развития минерально-сырьевой базы Российской Федерации на 2001-2005 годы», 2000 г.
5. Химия и технология редких и рассеянных элементов / Под ред. К.А. Большакова. – М.: Высшая школа, 1976. – 360 с.
6. Раков Э.Г. Химия и технология неорганических фторидов. – М.: Изд-во МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1990. – 162 с.
7. Рысс И.Г. Химия фтора и его неорганических соединений. – М.: Госхимиздат, 1956. – 625 с.
8. Дьяченко А.Н. Фтороаммонийная технология переработки циркона // Химическая промышленность сегодня, -2006, №7, -с.22-27.
9. Гузеев В.В., Дьяченко А.Н. Автоклавное разложение циркона фторидами аммония // Журнал прикладной химии. 2006. Т.79. Вып.11. С.1777–1780.
10. Пат. 2211804 РФ. МПК⁷ C01G 25/00. Способ разложения циркона фторидом аммония / В.В. Гузеев, А.Н. Дьяченко. Заявлено 01.04.2002; Публ. 09.10.2003., Бюл. № 34.
11. Андреев А.А., Буйновский А.С., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Переработка алюмосиликатных руд фторидным методом // Новые огнеупоры, №5, 2006. с.8-11.
12. Мельниченко Е.И. Фторидная переработка редкометалльных руд Дальнего Востока. Владивосток: Дальнаука, 2002, 268с.
13. Лапташ Н.М., Масленникова И.Г., Куриленко Л.Н., Мищенко Н.М. Фторирование ильменита гидрофторидом аммония // Журнал неорганической химии. – 2001. – Т. 46. –С. 33–39.
14. Е.И. Мельниченко, И.Г. Масленникова, Д.Г. Эпов, С.Б. Буланова // Журнал прикладной химии. -1999. Т.72. Вып.3. -С.362-366.
15. Пат.2058408 РФ. МПК⁶ C22B34/12. Способ переработки титансодержащего минерального сырья / Мельниченко Е.И., Эпов Д.Г., Гордиенко П.С., Масленникова И.Г., Бузник В.М., Малахов В.Е. Заявлено 15.06.1994; Публ. 20.04.1996. Бюлл.№4
16. www.ilmenit.ru

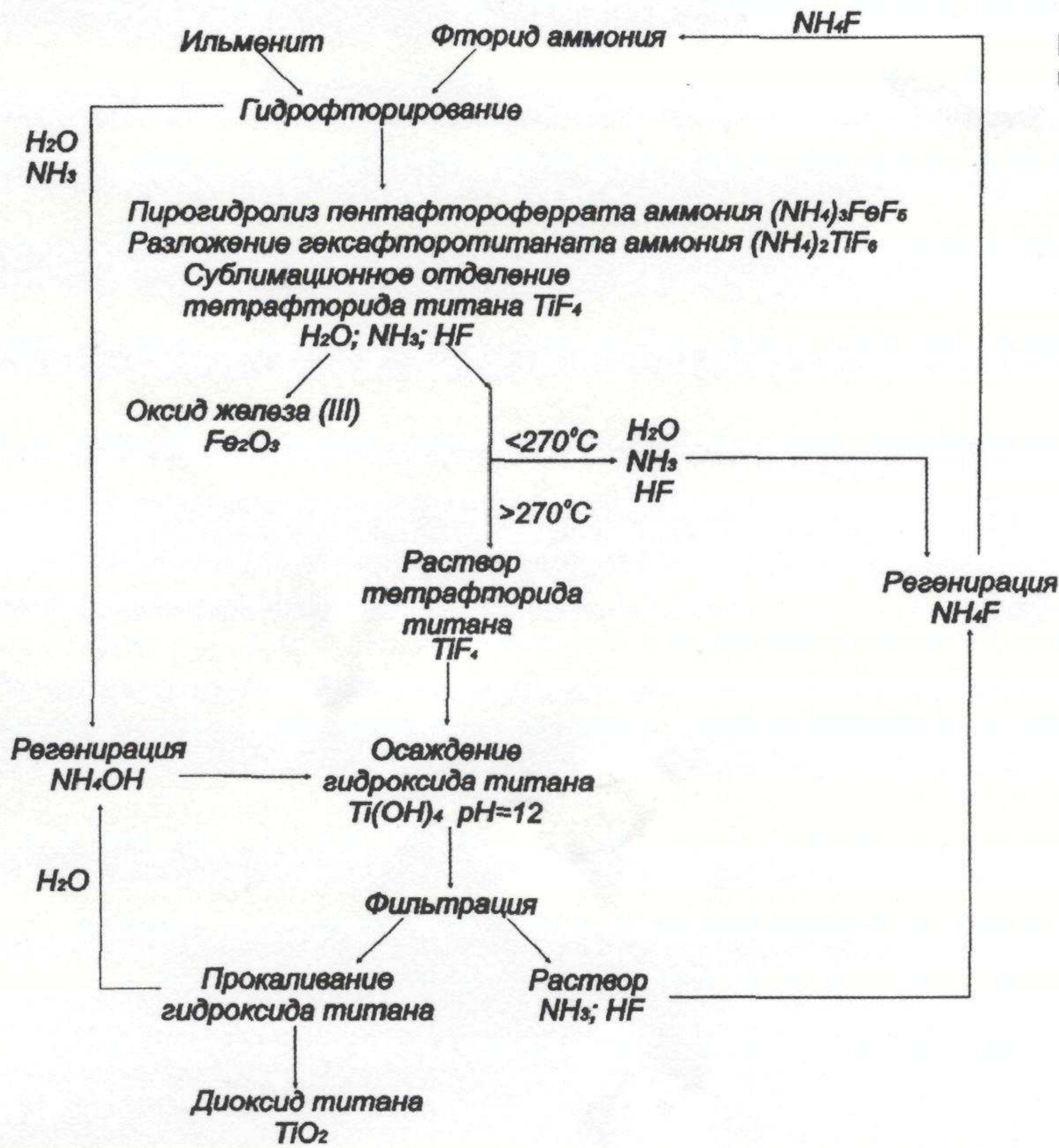


Рис.3. Технологическая схема фтороаммонийной переработки ильменита

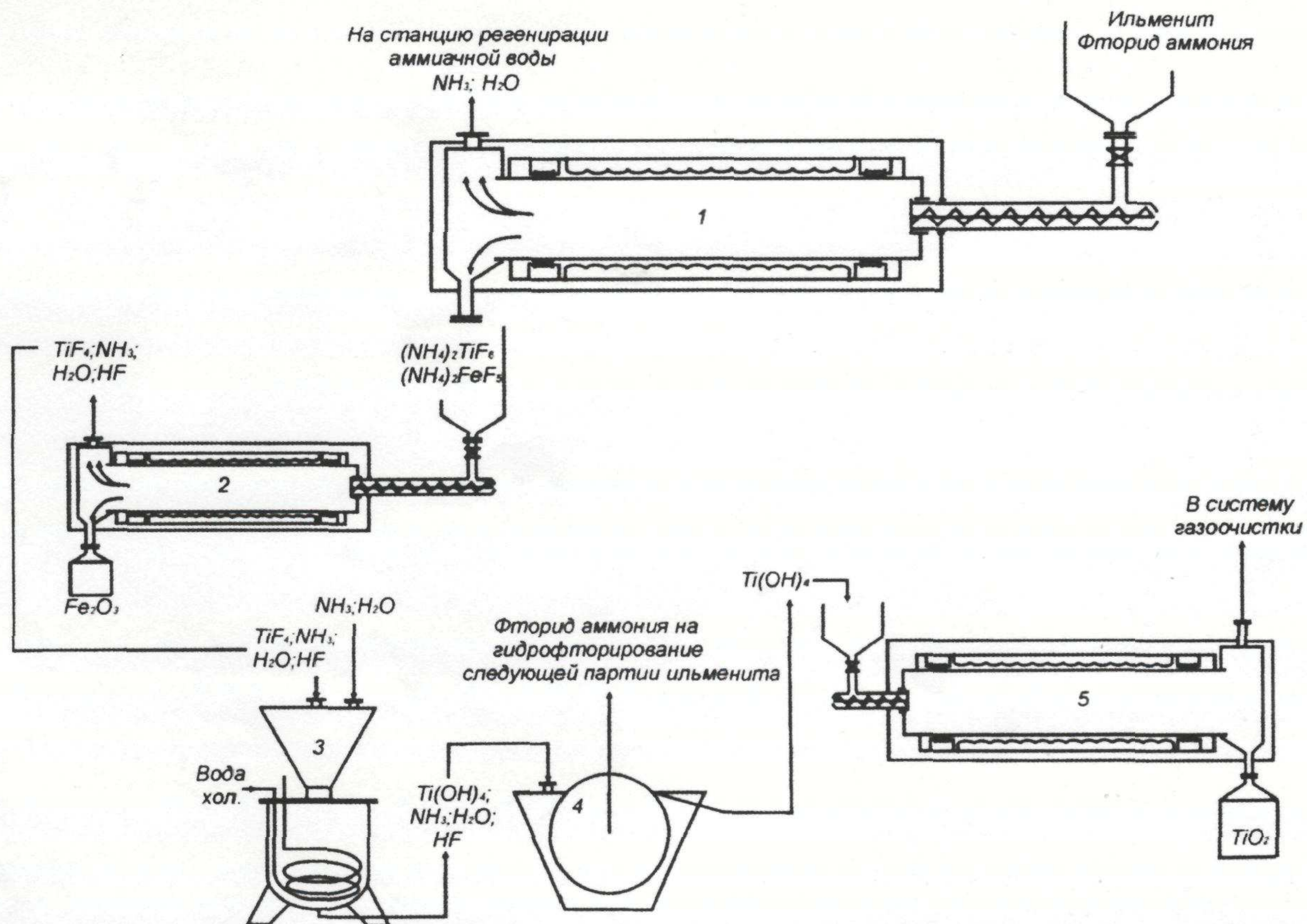


Рис. 4. Схема участка разложения ильменита и получения диоксида титана: 1) печь упаривания раствора фторида аммония и разложения ильменита, 2) печь пиролизиса пентафтороферрата аммония и разложения гексафтортитаната аммония, 3) аппарат регенерации фторида аммония и осаждения гидроксида титана, 4) вакуумный фильтр, 5) печь прокаливания гидроксида титана до диоксида титана.