

УДК 66.002.8; 66:658.567

ПРИНЦИПЫ РЕУТИЛИЗАЦИИ ДИОКСИДА ТИТАНА ИЗ ПРОМЫШЛЕННЫХ ШЛАМОВ ПРОИЗВОДСТВА ТИТАНОВОГО ПИГМЕНТА

Маренец М.А., к.т.н., Лукашов В.К., д.т.н., Акуленко В.Л., к.э.н., Онда В.И.

Шосткинский институт Сумского государственного университета

Буллер М.Ф., к.т.н.

*Государственный научно-исследовательский институт химических продуктов,
г. Шостка*

ШИСУмГУ, корп. 2, ул. Институтская, 1, г. Шостка, Сумская обл., 41100

E-mail: mar_yar@ukr.net

Досліджено можливість реутилізації титан двоокису з промислових шламів. Надані рекомендації щодо підбору ефективного реагенту для вилучення титан двоокису із шламів. Установлено, що енергетично та екологічно прийнятними реагентами є NaOH, NaHSO₄, KHSO₄. Запропоновані підходи щодо вилучення двооксиду титану із шламів.

Ключові слова: титан двооксид, рутил, реутилізація, ільменіт.

Explored possibility reutilization titanium dioxide from the waste products. Presented recommendations for selecting an efficient reagent for removing titanium dioxide with the waste products. Installed that energy and ecological acceptable reagents be NaOH, NaHSO₄, KHSO₄. Offered principles of withdrawal titanium dioxide with waste products.

Key words: titanium dioxide, rutile, reutilization, ilmenite.

Введение. Проблема извлечения диоксида титана из шламов, образовавшихся в результате промышленной переработки ильменита на предприятиях производства титанового пигмента, в настоящее время актуальна. С точки зрения того, что, во-первых, предприятиями уже накоплены значительные количества твердых промышленных отходов, занимающих обширные территории, во-вторых, в промышленных шламах значительны содержания неизвлеченного диоксида титана [1].

При этом осуществление основных процессов извлечения диоксида титана из шламов должно быть экономически целесообразным, обусловлено использованием, в частности, энергосберегающей технологии, применением стандартного химического технологического оборудования. Кроме того, необходимо обеспечить экологическую приемлемость технологии, что означает исключение образования токсичных продуктов, особенно летучих, требующих дальнейшего улова и очистки, при переработке шламов, а также минимизация количества образующихся вторичных отходов.

Анализ предыдущих исследований. Украина, наряду с Австралией, США, Канадой, Индией, Норвегией и Швецией располагает промышленными месторождениями ильменита – основного рудного минерала титана и сырья для получения его диоксида TiO₂, используемого, в основном, в пигментах.

В Украине, к примеру, предприятие ОАО "Сумыхимпром" ориентировано на извлечение диоксида титана из титановой руды – ильменитового концентрата, с целью дальнейшей переработки для получения пигмента (титановые белила), обладающего хорошей кроющей способностью, устойчивостью и

широко применяемого лакокрасочной промышленностью.

Известно, что ильменит, или титанистый железняк, – минерал химического состава FeTiO₃. Промышленное получение пигмента диоксида титана из ильменита преимущественно осуществляется сернокислотным способом [2–5]. Значимым недостатком сернокислотного технологического цикла является многостадийность производственных процессов, связанных с образованием больших количеств отходов [6, 7].

Возможно использование и серноокислотной технологии [8], поскольку ильменит сравнительно легко разлагается кислотами, а также хлорной технологии [2], т. к. диоксид титана взаимодействует с газообразным хлором. Однако данные технологии не имеют широкого распространения, и в Украине они отсутствуют.

Вместе с тем известно, что ильменит в результате выветривания подвержен химическим превращениям, сопровождающимся образованием переходной формы изменения ильменита, а именно лейкоксенизированного ильменита [9–11]. Процесс лейкоксенизации сводится, в основном, к переходу Fe (II) к Fe (III) и его удалению из минерала с образованием диоксида титана преимущественно в виде рутила, реже анатаза и брукита (полиморфных форм диоксида титана). Рутильная модификация диоксида титана является химически инертным соединением нерастворимым в концентрированных щелочах и кислотах (кроме фтористоводородной) и не принимает участия в процессе переработки с использованием серной кислоты. Рутильная модификация диоксида титана, входящая в состав ильменитового

концентрата, переходить в шлам. Таким образом, концентраты, содержащие лейкоксенизированные ильмениты, невозможно полностью переработать серноокислотным методом, по причине не растворимости рутила в серной кислоте. Соответственно, особенность проблемы заключается в неприменимости серноокислотной технологии для извлечения диоксида титана из шламов.

Для извлечения диоксида титана рутильной модификации в принципе возможно использование хлорного метода [2], применяющегося в промышленности редких и цветных металлов. Но анализ показывает, что технология на его основе является сложной, дорогостоящей и несочетающейся с существующим производством пигментного диоксида титана.

Исходя из вышеизложенного, для решения проблемы рационального извлечения диоксида титана из шламов требуются рекомендации для выбора эффективного реагента извлечения рутила из промышленных отходов.

Поскольку серноокислотная технология производства пигмента, реализованная на предприятиях Украины, предусматривает извлечение диоксида титана из сульфатного раствора, то необходим реагент для перевода труднорастворимого рутила в растворимые сульфаты либо в соединения, растворимые в серной кислоте.

Цель работы. Подбор эффективного реагента, использование которого позволит разработать технологический процесс извлечения диоксида титана из шламовых отходов существующих в Украине производств пигментного диоксида титана.

Материал и результаты исследований. Данная цель достигается в результате решения следующих задач: проведения анализа возможности разложения рутильной формы диоксида титана с применением определенных реагентов; экспериментального исследования химических и термодинамических закономерностей взаимодействия этих реагентов с рутилом.

Для решения поставленных задач использованы: химико-термодинамические расчеты, дифференциально-термический анализ и термогравиметрия.

Наиболее известным методом, позволяющим осуществить на практике перевод рутила в растворимые сульфаты, является метод сплавления или спекания труднорастворимого соединения с подходящим реагентом (оксидом, гидроксидом, солью) с последующим растворением образовавшегося вещества. Известно, что титанаты щелочных металлов растворяются в разбавленных кислотах. Остальные титанаты (не щелочных металлов) в воде и разбавленных кислотах не растворяются, при нагревании они разлагаются серной кислотой, аналогично самому ильмениту.

На первом этапе, на основании анализа физико-химических свойств рутила [2–5], был определен спектр реагентов (табл. 1), позволяющих осуществлять перевод диоксида титана в его растворимые соединения. На основе закона Гесса с использованием

данных [11, 12] рассчитаны изменения энергии Гиббса и энтальпии реакций взаимодействия диоксида титана (рутильной модификации) с подобранными реагентами (табл. 1).

Таблица 1 – Химико-термодинамический расчет эффектов реакций взаимодействия диоксида титана с некоторыми реагентами

Реагент	$\Delta H^{\circ}_{\text{реакц}}$, кДж моль	$\Delta G^{\circ}_{\text{реакц}}$, кДж моль	Q, кДж моль
KHCO ₃	181,5	3,2	эндотермический
NaHCO ₃	179,6	72,1	
K ₂ CO ₃	95,5	-26,2	
Na ₂ CO ₃	91,2	47,6	
HF	5,4	-8,2	
Na ₂ O	-230,0	-228,3	экзотермический
K ₂ O	-301,7	-369,7	
CaO	-75,9	-163,1	
Ca(OH) ₂	-10,8	-107,7	
NaOH	-79,0	-81,3	
KOH	-97,9	-168,9	
KHSO ₄	-82,4	-152,6	
NaHSO ₄	-124,3	-106,4	
(NH ₄) ₂ SO ₄	-128,5	-205,8	
(NH ₄)HSO ₄	-237,3	-276,6	

Примечание. $\Delta G^{\circ}_{\text{реакц}}$, $\Delta H^{\circ}_{\text{реакц}}$ – изменения энергии Гиббса и энтальпии при стандартных условиях ($T=298,15$ К, $P=101,325$ кПа).

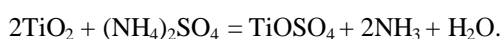
Из приведенных данных видно, что химическое взаимодействие диоксида титана с щелочами, оксидами, гидросульфатами и сульфатом аммония термодинамически возможно даже при стандартных условиях (самопроизвольное протекание реакции). Поскольку эти реакции являются экзотермическими, то их осуществление энергетически более целесообразно в сравнении с реакциями с карбонатами и гидрокарбонатами, а также плавиковой кислотой.

Необходимо отметить, что применение в качестве реагентов оксидов калия и натрия неприемлемо из-за их высокой реакционной способности, в частности, активного взаимодействия с водой, и, как следствие, необходимости предварительного обезвоживания шламов.

Оксид кальция имеет высокую температуру плавления (2600 °С), т.е. очевидно, что его сплавление с рутилом в промышленных условиях практически неосуществимо.

Гидроксид кальция интенсивно реагирует с кислотами, а поскольку шлам содержит кислотные продукты переработки ильменита, то еще до химического взаимодействия гидроксида с рутилом возможно образование ангидрита кальция CaSO₄ с температурой плавления 1460 °С.

Применение в качестве реагентов сульфата и гидросульфата аммония может быть ограничено из-за образования в результате реакции большого количества аммиака:



Образование аммиака – легколетучего соединения – приведет к необходимости осуществления дополнительных стадий, связанных с его уловом, абсорбцией и нейтрализацией. Кроме того, сульфат и гидросульфат аммония, неплавкие соединения, начинают разлагаться при температурах свыше соответственно 100 и 147 °С с выделением аммиака, что нетехнологично, так как в данном случае реакции взаимодействия лимитируются реакциями разложения солей.

Другим способом перевода нерастворимого рутила в раствор является его взаимодействие с концентрированной серной кислотой в присутствии сульфата аммония [5] при кипячении. Результаты расчетов (табл. 1) показывают термодинамическую допустимость осуществления данного взаимодействия, причем разложение сульфата аммония до его гидросульфата также приемлемо, поскольку рутил взаимодействует и с гидросульфатом.

Применение плавиковой кислоты в качестве реагента нерационально из-за эндотермичности процесса (табл. 1) и высокой токсичности данного соединения (ПДК_{НФ} в воздухе 0,005 мг/м³, ПДК_{НФ} в воде 0,05 мг/дм³), требующих в совокупности значительных финансовых затрат и необходимости применения специального оборудования.

Гидроксиды натрия и калия, как следует из таблицы, обладают приемлемыми энергетическими характеристиками реакции сплавления, недефицитны и малотоксичны, достаточно дешевы. Кроме того, поскольку в составе шламов может находиться до 4–5 % неразложившихся частиц ильменита (по оценкам специалистов предприятия ОАО "Сумыхимпром") [1], то сплавление их, к примеру, с гидроксидом натрия в стандартных условиях позволит вернуть соединения титана в процесс производства ($\Delta H^{\circ}_{\text{реакц}} = -52,3$ кДж/моль; $\Delta G^{\circ}_{\text{реакц}} = -54,3$ кДж/моль).

Таким образом, по нашему мнению, применение именно гидросульфатов щелочных металлов и щелочей в качестве реагентов сплавления является наиболее эффективным по сравнению с другими реагентами.

На втором этапе изучены твердофазные реакции взаимодействия рутила с реагентами (рис. 1) методами дифференциально-термического анализа и термогравиметрии на дериватографе "Q – 1500D". Образцы для исследований представляли собой механические смеси рутила и соответствующего реагента в соотношении 1:1. Масса навески 100 мг, скорость нагрева составляла 5 °С/мин.

Полученные данные хорошо коррелируют с результатами теоретических расчетов термодинамических характеристик.

При нагревании рутила с гидросульфатом калия KHSO₄ происходит их взаимодействие в температурном интервале 290–363 °С, сопровождающееся на кривой ДТА экзотермическим эффектом (рис. 1, кривая 1).

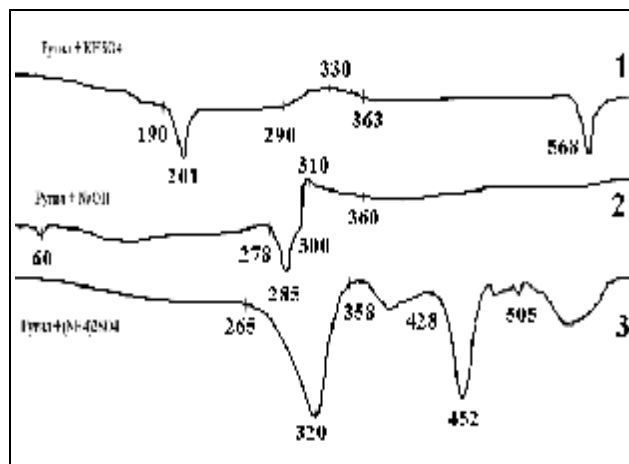
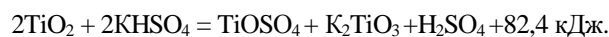


Рисунок 1 – Кривые дифференциально-термического анализа взаимодействия диоксида титана (рутила) с реагентами: 1 – KHSO₄, 2 – NaOH, 3 – (NH₄)₂SO₄

Развивающаяся реакция описывается уравнением:



Выделяющаяся серная кислота, в свою очередь, легко взаимодействует с титанатом калия, образуя титанилсульфат:



Известно, что титанилсульфат TiOSO₄ – промежуточное соединение в технологическом процессе производства титанового пигмента.

Термогравиметрические данные реакции взаимодействия рутила с гидросульфатом калия показывают, что уменьшение массы образца в данном температурном интервале составило 1 %, причем в дальнейшем уменьшение массы не происходило.

При нагревании смеси рутила с NaOH (рис.1, кривая 2) в условиях дифференциально-термического анализа начало плавления, сопровождающегося эндотермическим эффектом, отмечено при 278 °С, а при температуре 300 °С экзотермический эффект соответствует началу взаимодействия между рутилом и щелочью. Окончание эффекта наблюдается при 360 °С. (Плавление NaOH эндотермично, $\Delta H_{\text{пл}}$ 6,4 кДж/моль при 322 °С [12]). В данном температурном интервале (300–360 °С) на термогравиметрической кривой наблюдается уменьшение массы образца на 5,5 %. Общее уменьшение массы составило 10 %. При дальнейшем нагреве до 600 °С никаких изменений с образцом не происходило (отсутствие эффектов на ДТА и ТГ кривых). Реакция взаимодействия описывается уравнением:



Необходимо отметить, что взаимодействие рутила с NaOH происходит практически стехиометрически в соответствии с данным уравнением в температурном интервале 300–360 °С.

При нагревании смеси рутила с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ экзотермические эффекты на кривой ДТА (рис.1, кривая 3) в диапазоне до 600 °С отсутствуют. Термогравиметрическая кривая отражает разложение сульфата, сопровождающееся, соответственно, потерей массы анализируемого образца.

С учетом результатов термодинамических расчетов (табл. 1), показывающих возможность химического взаимодействия диоксида титана рутильной модификации с гидросульфатом и сульфатом аммония, данные соединения могут быть применены в температурном диапазоне, предшествующем началу разложения сульфата аммония.

Выводы. На основании проведенных исследований установлена возможность практической реутилизации диоксида титана из промышленных шламов и показано, что рутильная модификация диоксида титана может быть извлечена либо при сплавлении шламов в присутствии реагентов NaOH, NaHSO_4 , KHSO_4 , либо при взаимодействии шламов с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в условиях, не предусматривающих плавления.

Представлены рекомендации относительно подбора эффективного реагента для извлечения диоксида титана из промышленных шламов.

Установлено, что экономически, энергетически и экологически приемлемыми реагентами для извлечения рутила при сплавлении являются соединения щелочных металлов NaOH, NaHSO_4 , KHSO_4 . Последний имеет широкую сырьевую базу вследствие применения в качестве компонента минеральных удобрений.

Термодинамическими расчетами показана возможность извлечения диоксида титана рутильной модификации в результате его химического взаимодействия с гидросульфатом и сульфатом аммония. Последний также применяется в качестве удобрения в условиях, не предусматривающих сплавления данных соединений.

Перспективы дальнейших исследований.

Проведенные расчетные (термодинамические) и экспериментальные (дифференциально-термические и термогравиметрические) исследования представляют практическую ценность для последующей раз-

работки технологии извлечения диоксида титана из шламов, в частности, установления факторов, обеспечивающих извлечение диоксида титана.

Перспективность исследований заключена в разработке технологической модели извлечения соединений титана из шламовых отходов и возврата их в существующее производство пигментного диоксида титана, а также оценке возможностей извлечения и использования других ценных веществ, содержащихся в шламах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Производство двуокиси титана пигментного сульфатным способом / Под ред. В.М. Скоморохи. – Сумы: АТЗТ "Арсенал-Пресс", 2002. – 204 с.
2. Химия и технология редких и рассеянных элементов / Под ред. К.А. Большакова. – В 2 ч. – Ч. II. – М.: Высш. школа, 1976. – 360 с.
3. Получение синтетического рутила и оксида железа из ильменитовой руды путем сульфатирования серноокислым аммонием // РЖ Химия, 1990. – 11Л144.
4. Способ получения диоксида титана и его использование. Заявка 3840195 ФРГ // РЖ Химия, 1991. – 5 Л 133П.
5. Орлова О.В., Фомичева Т.Н., Окунчиков А.З., Курский Г.Р. Технология лаков и красок. – М.: Химия, 1980. – 392 с.
6. Klestchov D., Pervushin V., Latyshev Y. Ecological aspects of titanium dioxide production // Paint and Environment: Pap. 10 th Int. Conf., Copenhagen, 1990. – Teddington.
7. Clegg R. Titanium dioxide and the environment// Paint and Environment: Pap. 10 th Int. Conf., Copenhagen, 1990. – Teddington.
8. <http://www.gov-murman.ru/invest-projects>.
9. <http://www.kladoiskatel.ru>.
10. <http://geo.com.ru>.
11. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. – М.: Химия, 1968. – 472 с.
12. Химическая энциклопедия: В 5 т. – М.: Советская энциклопедия, 1988. – Т. 1 – 623 с.

Статья поступила 1.10.2007
Рекомендовано к печати д.т.н., проф.
Комиrow В.М.