

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КРИВОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ГІРНИЧО-МЕТАЛУРГІЙНИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА МЕТАЛУРГІЇ ЧОРНИХ МЕТАЛІВ І ЛИВАРНОГО
ВИРОБНИЦТВА

**ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА
до випускної магістерської роботи**

**зі спеціальності 136 – Металургія
за освітньо-професійною програмою – Металургія чорних металів**

**Тема роботи: Отримання діоксиду титану із некондиційних титанових
шлаків**

Виконав:

магістрант групи МЧМ-23-1м

_____ Денис ФУРТ

Керівник кваліфікаційної роботи

_____ Дмитро БАБОШКО

Нормоконтролер

_____ Дмитро БАБОШКО

Завідувач кафедри

_____ Сергій САВЕЛЬСВ

Кривий Ріг
2024 р.

ВСТУП

На даний час в світі виявлено понад 300 родовищ титанових мінералів, серед них 70 магматичних, 10 латеритних, понад 230 розсипних. З них понад 90 родовищ розвідані в промислових категоріях – це в основному розсипні родовища. У основних (магматичних) відкладах міститься близько 69% світових запасів титану, 11,5% – в корах вивітрювання, 19,5% – в розсипних відкладах. З них налічується запаси в ільменіті понад 82%, в анатазі — менше 12%, у рутилу — 6% [1].

Діоксид титану (TiO_2) є найбільш затребуваним з'єднанням титану. Широко використовується в фарбах, як наповнювач для паперу і пластику, в сонячних батареях [2], в косметиці і як добавка до харчових продуктів [3], при виготовленні нетоксичних дубильних матеріалів [4], як інгредієнт в рецептурі покриттів, клеїв і герметиків [5]. У найближчі роки споживання діоксиду титану у виробництві ламінованого паперу буде зростати стрімкими темпами – на 4-6% на рік, а також у виробництві пластмас – на 4% на рік. Зростання споживання діоксиду титану в лакофарбовій промисловості буде менш стрімким – не більше 1,8-2% на рік.

Тому відмітимо, що традиційні схеми виробництва титанових виробів використовують ільменітові концентрати. У зв'язку з виснаженням якісних ільменітових родовищ виникає необхідність найближчим часом використовувати комплексні руди складного складу, наприклад титаномагнетити.

Найбільш поширеним методом отримання титанового шлаку є відновна плавка в електропечах, в ході якої оксиди заліза відновлюються в метал. Основний продукт плавлення - титановий шлак - містить 75-85% TiO_2 . Другим продуктом є чавун, який використовується в якості сировини при сталевому виробництві.

В свою чергу титановий шлак може бути використаний для виробництва рутилу з вмістом діоксиду титану 92-96%. Промислове виробництво

синтетичного рутилу складається з двох етапів: відновної плавки і кислотного вилуговування, при якому утворюється величезна кількість рідких відходів TiO_2 .

Існує дві основні промислові способи виробництва пігменту діоксиду титану – сірчана і хлоридна технології. У процесі сірчаної кислоти титановмісний продукт обробляють концентрованою сірчаною кислотою з утворенням розчину сульфату, який піддається гідролізу і осадженню діоксиду титану, а залізо у вигляді сульфатів переходить в розчин.

Згідно з хлорною технологією, рутит спочатку піддається впливу газоподібного хлору, титан перетворюється в форму хлориду, потім перетворюється в пігмент з видаленням хлору при високій температурі в суміші повітря і кисню. Обидві технології мають високий вихід відходів або токсичних продуктів і вимагають серйозних заходів щодо захисту навколишнього середовища.

Аналіз наукової літератури показав, що розробка методу отримання діоксиду титану з некондиційних титанових шлаків з високим вмістом домішок вимагає індивідуального підходу до кожного конкретного шлаку.

Розроблення технологія переробки некондиційного титанового шлаку дозволить виробляти пігмент діоксид титану, який має значний попит на ринку.

РОЗДІЛ 1

АНАЛІЗ ТА ОБҐРУНТУВАННЯ ТЕХНОЛОГІЙ ВИРОБНИЦТВА ПІГМЕНТНОГО ДІОКСИДУ ТИТАНУ

Відомо, що чистий діоксид титану (TiO_2) являє собою безбарвні кристали, які жовтіють при нагріванні і знебарвлюються при охолодженні. Відмічено, що показник заломлення у анатаза – 2,55, а рутилу – 2,7, що говорить про високу світлонепроникненість та як наслідок, білизну. Рутил приблизно на 30% краще розсіює світло, ніж анатаз, тому останній використовується як пігмент рідше. Крім того, анатаз менш стійкий до атмосферних впливів, ніж рутил, гірше працює на захист полімеру (акрилатів, пластмас) від ультрафіолетових променів, що призводить до фотокаталізу і втрати полімерних властивостей – відбувається руйнування, вицвітання і т.д. [7]. Основна частка – 90% титанових мінералів, що видобуваються щорічно, використовується для виробництва пігменту діоксиду титану. За оцінками європейських експертів, споживання діоксиду титану складає 58-62% використовується в лакофарбовій промисловості, що поступово витісняє виробництва фарби на основі цинку, барію і свинцю. Середній вміст TiO_2 у фарбах становить 25%.

У найближчі роки споживання діоксиду титану у виробництві ламінованого паперу буде зростати, близько 12-13% діоксиду титану використовується в якості пігменту при виробництві паперових виробів у вигляді рутилу (папір вищого сорту) або анатазу (папір низького сорту, картон). В середньому 1,4 кг TiO_2 використовується при виробництві 1 т паперу. В світовому споживанні діоксиду титану частка США і країн Західної Європи становить по 33%, а Азії - близько 25% [9].

1.1. Сировина для виробництва діоксиду титану

Мінеральними джерелами для виробництва діоксиду титану зазвичай є титановмісні руди: рутил, ільменіт і люкоксен. Найбільш багатими є рутили: в

них міститься від 93 до 96% діоксиду титану (TiO_2), ільменітів - від 44 до 70%, а в люкоксенових концентратах може міститися до 90% TiO_2 . З усіх видобувних титанових руд тільки 5% йде безпосередньо на виробництво титану [9].

Існує дві основні промислові технології отримання пігментного діоксиду титану – сульфатна і хлорна. Сировинні джерела для цих технологій наведені на рисунку 1.1 [10,50].



Рисунок 1.1 – Сировина для виробництва пігменту діоксиду титану

Основною сировиною для цих технологій є високотитановий шлак або рутил, що отримується з ільменітового концентрату. Найбільш поширеним методом отримання титанового шлаку є відновна плавка в електропечах, в ході якої отримуємо титановий шлак, що містить 75-85% TiO_2 та чавун, який використовується в якості сировини при сталевому виробництві. В подальшому титановий шлак може бути використаний для виробництва рутилу з вмістом діоксиду титану 92-96%. Промислове виробництво синтетичного рутилу складається з двох етапів: відновної плавки і кислотного вилуговування, при якому утворюється величезна кількість рідких відходів – 2 т/т TiO_2 [11].

Ільменіт-магнетитові та ільменіт-гематитові руди первинних родовищ складають основу мінерально-сировинної бази титанової промисловості Канади, Китаю та Норвегії. Родовища в карбонатитових корах вивітрювання відомі і розробляються тільки в Бразилії. В інших країнах основні запаси титанових мінералів містяться в розсипних, переважно комплексних родовищах. Найбільше промислове значення мають сучасні і стародавні прибережно-морські і супутні їм дюнні розсипи. Протяжність кожної розсипу невелика - від сотень метрів до декількох кілометрів. Найбільш якісними сировинами для виробництва пігментного діоксиду титану є рутил і анатаза, що містять відповідно 92-98 і 90-95% діоксиду титану. На відміну від ільменіту (43-53% TiO_2), вони не вимагають попереднього збагачення переробкою в проміжні продукти. Доведені світові запаси діоксиду титану становлять близько 800 млн т [12,1].

Відомо, що Україна є другою країною Європи по запасам титану. Територіально, основна маса родовищ України зосереджена у Волинському, Правобережному і Центральному районах [5]. Всі родовища титанових руд України за генезисом класифікуються на: магматичні (у корінних породах), розсипні алювіальні (утворені в результаті руйнування магматичних і титанових руд і їх кори вивітрювання), залишкові (у корі вивітрювання магматичних порід).

Основою мінерально-сировинної бази титану є розсипні родовища, котрі представлені алювіальними родовищами ільменіту в межах Волинського, Корсунь - Новомиргородського районів (20% запасів і 10% бази запасів двоокису титану) і прибережно-морськими комплексними родовищами ільменіту, рутилу і циркону Правобережного, Лівобережного і Центрального районів (25% запасів і 20% баз запасів двоокису титану). У розсипних родовищах зосереджено близько 45% запасів і 30% баз запасів титану країни [1, 15].

В Україні є кілька родовищ комплексних корінних ванадій-фосфор-титанових і фосфор-титанових руд, котрі на даний час не використовуються,

але могли б повністю задовольнити потреби країни в високоякісній титановій сировині. Характерна особливість комплексних родовищ, це те, що поряд з ільменітом, титаномагнетитом та апатитом, містяться також: V, Sc, Cr, Co, Ni, Zr, Cu, Zn, Nb, Sr. Отримані титановмісні концентрати із даних родовищ можуть бути сировиною при виробництві пігментного діоксиду титану. Тому важливо розробити технологічну схему отримання діоксиду титану із некондеційних низькотитанових шлаків отриманих в результаті прямого відновлення титаномагнетитового концентрату.

1.2 Світова структура виробництва діоксиду титану

Найбільшим виробником пігментованого діоксиду титану є компанія DuPont. За останні 10 років його частка зросла з 22% до 24% від світового виробництва цього продукту. Компанія володіє заводами в США (3 заводи), Мексиці та Тайвані загальною потужністю 1000 тисяч тонн на рік, які працюють за хлоридною технологією. Заводи Millennium Inorganic Chemicals Inc. розташовані в США (2 заводи), Великобританії, Франції (2 заводи) та Австралії. У виробництві використовується як сульфатна (загальна потужність 182 тис. тонн на рік), так і хлоридна технологія (350 тис. тонн на рік). У січні 1998 року компанія ввела в експлуатацію два нових заводу з сульфатним процесом у Франції, потім завершила модернізацію заводу з хлоридним процесом у Сталлінгбаро (Великобританія), потужність якого була збільшена зі 109 до 150 тисяч тонн на рік. В даний час Millennium Chemicals розглядає можливість збільшення на 10-20% своїх потужностей з виробництва ультрадисперсного діоксиду титану на своєму заводі в Тансі, Франція. Tioxide (дочірня компанія Huntsman Corp.) володіє 6 заводами з сульфатною технологією (загальна потужність - 456 тис. тонн на рік), розташовані у Великобританії, Іспанії, Італії, Малайзії та Південній Африці, та один завод з хлоридною технологією (100 тис. тонн на рік) у Великій Британії (м. Грейтхем). Kronos Inc. (дочірня компанія NL Industries Inc.) володіє 4 заводами з сульфатною технологією в Німеччині, Канаді та Норвегії загальною потужністю 24 тисячі

тонн на рік і 3 заводи з хлоридною технологією в Німеччині, Канаді та Бельгії загальною потужністю 230 тисяч тонн на рік. Kemira Pigments OU виробляє пігментований діоксид титану на трьох заводах: у США, Фінляндії та Нідерландах. У 1998 році Компанія інвестувала 6 млн доларів США для збільшення потужності заводу до 120 тисяч тонн на рік з Kerr-McGee управляє двома своїми заводами з виробництва хлоридів у Гамільтоні, США, а також використовує виробничі потужності Bayer у Німеччині та Бельгії. У 1999 році були завершені роботи по розширенню потужностей заводу в Гамільтоні, в результаті чого вони зросли з 150 до 178 тисяч тонн на рік.

Компанія Sachtleben Chemie, дочірня компанія Metallgesellschaft AG, керує заводом у Дуйсбурзі (Німеччина) і в основному виробляється анатазна форма діоксиду титану для синтетичних скляних волокон, а також діоксид титану для харчової та фармацевтичної промисловості.

Польська компанія Zakłady Chemiczne управляє єдиним підприємством з виробництва рутилового пігменту діоксиду титану за сульфатною технологією потужністю 36 тисяч тонн на рік, використовуючи норвезький ільменітовий концентрат та канадський титановий шлак. Чеська компанія Precheza AS володіє заводом потужністю 27 тисяч тонн на рік у Прєвові (Чехія), що виробляє діоксид анатазу титану. Словенія має єдине підприємство з виробництва діоксиду рутилу титану потужністю 34 тисячі тонн на рік.

Виробництво діоксиду титану в Китаї в 2005 році збільшилося на 21,3% до 730 000 тонн. Хоча запаси титану в Китаї становлять 965 млн тонн (38,85% від загальних світових запасів), якість титанової руди не відповідає споживчому попиту на ринку діоксиду титану. Також Китаю доводиться імпортувати 4,4 млн тонн титанової руди або 2,8 млн тонн високоякісного титанового скрапу.

1.2.1 Переробка титанових шлаків сульфатним методом

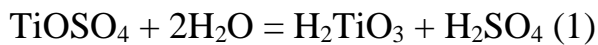
Титановий шлак або ільменітовий концентрат служить головною сировиною в сульфатній технології виробництва діоксиду титану, яка була впроваджена в промисловості в 1931 р для виробництва анатаза, а в 1941 р – рутилу [22]. При цьому способі руду, що містить титан, розчиняють в сірчаній кислоті, утворюючи розчини сульфатів титану, заліза та інших металів. Потім за допомогою ряду хімічних реакцій, включаючи хімічне відновлення, очищення, осадження, промивання та прожарювання, утворюється основний діоксид титану з необхідним розміром частинок. Кристалічна структура (анатаз або рутилова форма) контролюється процесом зародження і кальцифікації [23]. Технологія отримання діоксиду титану цим методом заснована на обробці ільменіту (природна суміш різних оксидів, переважно чотиривалентного Ti і тривалентного Fe) сірчаною кислотою.

Для сульфатної технології потрібні мінімально модифіковані ільменіти, де вміст оксиду заліза в мінералі менше або дорівнює вмісту оксиду заліза (в іншому випадку концентрати не будуть розчинятися в сірчаній кислоті). Таким вимогам відповідають ільменітові концентрати, одержувані з первинних родовищ або концентрати з розсипів. За сульфатною технологією залізо, що міститься в ільменітових концентратах, не використовується, а значні відходи залізного купоросу вимагають утилізації або захоронення.

На першій стадії процесу ільменіт подрібнюють, висушують, а потім розкладають концентрованою сірчаною кислотою. При цьому ступінь розкладання концентрату становить 96-97%. В результаті виходить суміш сульфату титану і сульфатів заліза (II) і (III), яку охолоджують і розбавляють водою до певної концентрації. Потім тривалентне залізо відновлюють до тривалентного заліза в розчині титанілсульфату до двовалентного заліза. Отриманий розчин відстоюється і подається на фільтрацію. У відфільтрованому розчині купорос заліза при охолодженні кристалізується і відділяється від маточного розчину на центрифугах. Побічний продукт виробництва (семиводний залізний купорос) прожарюють до отримання одноводного ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) і подрібнюють, а розчин титанілсульфату

випарюють до стандартної концентрації і відправляють на наступний етап процесу – гідроліз.

Гідроліз розчину солей сульфату титану проводять методом ін'єкції зародка (їх готують осадженням $\text{Ti}(\text{OH})_4$ з розчинів сульфату титану гідроксидом натрію). У процесі гідролізу виділяються аморфні пластівці гідрату діоксиду титану, які мають високу адсорбційну здатність, особливо по відношенню до солей Fe^{3+} , саме з цієї причини на попередній стадії тривалості залізо відновлюється до двовалентного заліза. Процес протікає за зведеним рівнянням:



При цьому утворюється велика кількість (у перерахунку на моногідрат ~ 2 т на 1 т TiO_2) розбавленої 20-22% гідролізованої сірчаної кислоти, забрудненої залізним купоросом, 1-2% титанілсульфатом і декількома відсотками інших сульфатів. Ця кислота також є відходом для подальшої переробки. Можливим напрямком утилізації гідролізованої кислоти є випаровування до концентрації 55% з подальшим його використанням для виробництва суперфосфату. Змінюючи умови гідролізу (концентрацію, тривалість стадій, число ядер, кислотність і т. д.) можна добитися виходу частинок гідролізату з потрібними властивостями, в залежності від передбачуваного застосування. При гідролізі в осад виділяється до 95-96% титану, а метатитанова кислота, що утворилася, сорбує значну кількість SO_3 .

На заключному етапі процесу метатитанову кислоту фільтрують в два етапи, на яких її промивають від хромофорних домішок і відбілюють. Після додавання необхідних компонентів пасту гідрату діоксиду титану прожарюють в обертових барабанних прожарювальних печах довжиною 40-60 м, в результаті чого з неї спочатку видаляють воду (при 200-300°C), потім SO_3 (при 500-800°C) і при 850-900°C нейтральний (pH = 7) продукт – діоксид титану.

На цьому етапі, змінюючи температуру сушіння і використовуючи добавки (такі як оксид цинку, хлорид титану) та інші методи, можна провести

рециклінг (тобто перегрупування оксиду титану в рутилову модифікацію). Прожарений продукт подрібнюють в два етапи і передають на поверхневу обробку, яка проводиться певними хімічними речовинами для додання пігменту діоксиду титану певних споживчих властивостей. Оброблений пігмент діоксид титану висушується і передається на мікроподрібнення, після чого упаковується і відправляється на склад.

Орієнтовна витрата основних матеріалів на виробництво 1 т діоксиду титану з ільменітових концентратів сірчано-кислотним способом становить: ільменітовий концентрат, що містить 42% TiO_2 – 3,1 т; сірчана кислота (моногідрат) – 4-4,5 т; залізної стружки – 0,24 т [24,26]. Принципова схема отримання TiO_2 сульфатним методом показана на рисунку 2.

Слід відзначити, що джерелом отримання TiO_2 сульфатним методом можуть служити і титанові шлаки, отримані при рудовідновній виплавці ільменітових концентратів. Зокрема, завод в Канаді (Квебек, неподалік від Сореля) працює на шлаку (70% TiO_2).

При отриманні діоксиду титану зі шлаків методом сірчаної кислоти розчини після вилуговування сульфату титану, що містять 190 г/л TiO_2 і невелику кількість заліза, гідролізуються легше, ніж при переробці ільменітових концентратів. Утворена гідролізна кислота містить ~9 г/л заліза, що полегшує її регенерацію (рис. 2).

Основними перевагами цієї технології є низькі капітальні витрати і гнучкість у використанні сировини. А недоліками є високі енергетичні витрати, різна якість одержуваного пігменту, велика кількість важкопереробних відходів, наприклад, при переробці ільменіту за сульфатною схемою на тонну діоксиду титану утворюється велика кількість розведеної 20-22% гідролізованої сірчаної кислоти (в перерахунку на моногідрат ~ 2 тонни на 1 тонну TiO_2), забрудненої 2-3 тоннами залізного купоросу, 1-2% титанілсульфату і декількома відсотками інших сульфатів.

Незважаючи на недоліки, сульфатна технологія виробляє близько 40% всього пігменту титану в світі.

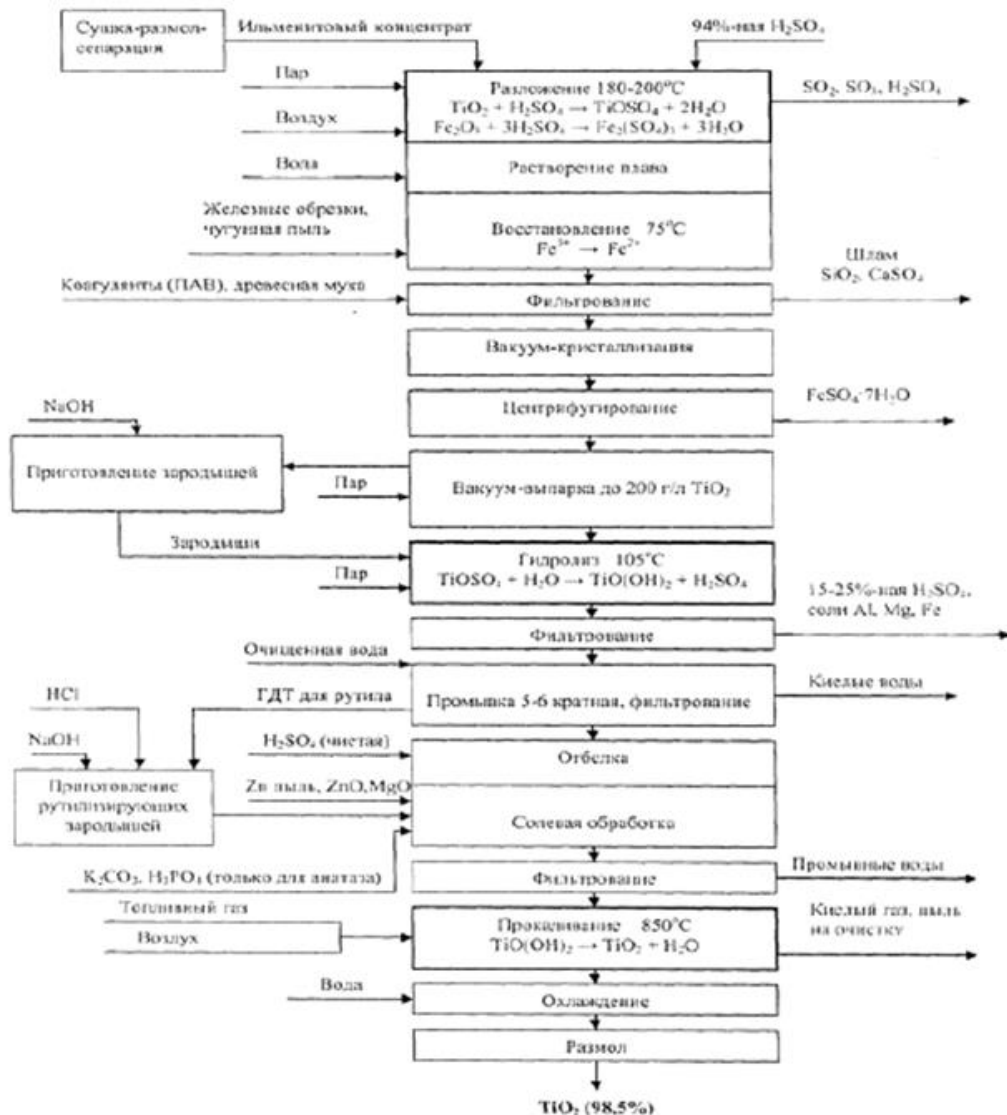


Рисунок 1.2 – Принципова схема переробки титанового концентрату сульфатним методом

1.2.2 Переробка титанових шлаків хлорним методом

Технологія була впроваджена в промислових масштабах. Технологія полягає в тому, що природний або синтетичний рутил, реагуючи з вуглецем (кокс, нафтовий кокс і т. д.) і газоподібним хлором при високих температурах, утворює пари чотирихлористого титану, який після очищення окислюється киснем при $1300-1800^\circ C$ до діоксиду титану [25].

Оскільки чотирихлористий титан також служить проміжним продуктом у виробництві металевого титану, то отримання діоксиду титану хлорним процесом та приєднується до металургії титану (рисунок 3).

При хлоридному виробництві TiO_2 титановмісна руда реагує з газоподібним хлором при зниженому тиску, в результаті чого утворюється чотирихлористий титан $TiCl_4$ і домішки хлоридів металів, які потім видаляються.



Потім TiO_2 може бути отриманий з тетрахлориду титану ($TiCl_4$) одним з наступних методів:

- гідроліз водних розчинів чотирихлористого титану (з подальшою термічною обробкою шламу);
- парофазний гідроліз чотирихлористого титану (заснований на взаємодії парів тетрахлориду титану з водяними парами). Процес зазвичай проводиться при температурі 900-1000°C;
- термічна обробка тетрахлориду (спалювання в кисневому струмі).

Промисловий метод виробництва титанових пігментів методом гідролізу до сих пір не розроблений. Їхнім загальним недоліком є незадовільне вирішення проблеми використання соляної кислоти або хлористого водню, що утворилися в процесі гідролізу, які не можуть бути повернуті для повторного використання у виробництві діоксиду титану. Згоряння чотирихлористого титану з киснем протікає за допомогою реакції:



Вивільнений хлор може бути повернутий на виробництво для отримання тетрахлориду титану, тому саме метод спалювання використовується в промисловості.

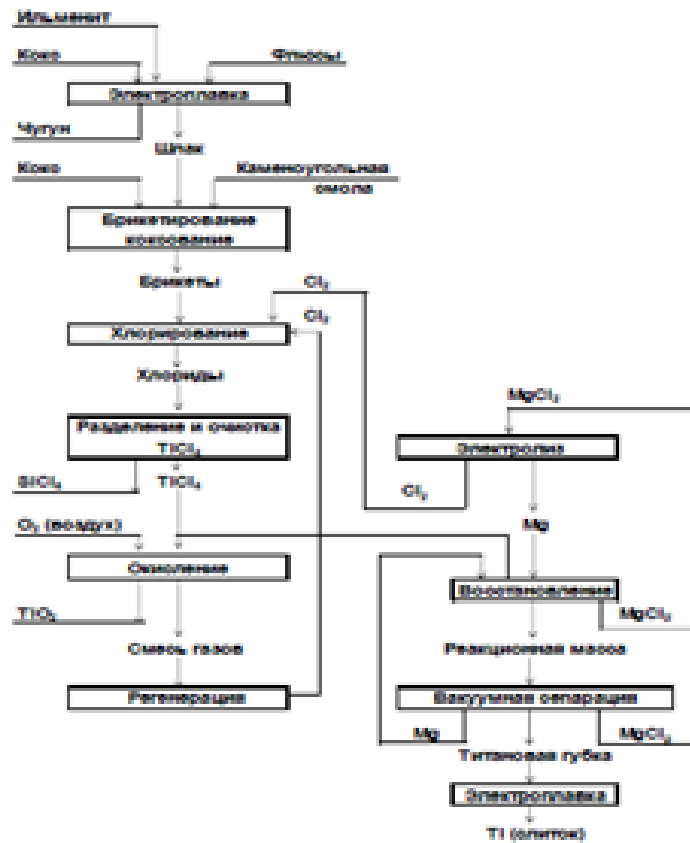


Рисунок 1.3 – Принципова схема переробки титанових концентратів хлорним методом

Стадія окислення в процесі хлорування дозволяє краще контролювати криву розподілу частинок і кристалічну структуру. В результаті виходить діоксид титану з високою покриваною здатністю і відбілюючою здатністю.

Під час спалювання необхідно підтримувати температуру на постійному рівні, щоб отримувати частинки однакового розміру, а також регулювати проміжок часу, протягом якого утворені частинки піддаються термічному нагріванню. Саме умови горіння визначають структурну модифікацію одержуваного діоксиду титану. Часто цей спосіб використовують для отримання продукту, непридатного для виробництва лакофарбових матеріалів, так як в ньому міститься більше 0,5% хлору. Тому процес здійснюється на пальниках особливої конструкції, які забезпечують

підтримання температури реакції в заданих межах і утримання продуктів згоряння протягом певного часу. Для отримання монодисперсного продукту наявність діоксиду титану в зоні високих температур не повинно перевищувати 0,01-5 с. Залежно від умов горіння $TiCl_4$ діоксид титану має структуру рутилу або анатази. Змішування вихідних реагентів при $400^\circ C$ призводить до утворення анатазу з розміром частинок 0,5-1 мкм. Попереднє нагрівання їх до $1000^\circ C$ при згорянні дає продукт, що містить до 60% рутилу.

Згоряння чотирихлористого титану з домішкою чотирихлористого кремнію (0,5-4%) призводить до зменшення розміру частинок діоксиду титану. Тетрахлорид кремнію також сприяє зниженню так званої фотоактивності діоксиду титану. Додавання в продукти згоряння хлориду алюмінію (1-5%) також прискорює перехід анатазу в рутил. Частка рутилу в готовому продукті залежить від концентрації зародкових кристалів, що виникають на першому етапі реакції. Титанові пігменти, одержувані шляхом випалювання чотирихлористого титану, містять до 0,6% адсорбованого хлору. Водна суспензія такого засобу має $pH > 7$, і для приготування фарб вона не підходить. Десорбція хлору з пігменту здійснюється шляхом його прожарювання при температурі $300-900^\circ C$, при цьому вміст домішок хлору знижується до 0,1%. Такий продукт має pH 5-6,8 водного екстракту і придатний для виготовлення фарб і емалей, але вимагає обробки поверхні кремнієвими і алюмінієвими сполуками, що при різних комбінаціях компонентів дозволяє досягти оптимальних властивостей для кожного конкретного застосування готового продукту [27-30]. У порівнянні з сульфатним, хлорний метод є більш екологічним і досконалим за рахунок можливості здійснювати процес в безперервному режимі, що має на увазі повну автоматизацію виробництва. Однак він вибірковий до сировини, а через використання хлору і високих температур вимагає застосування антикорозійного обладнання. В обох методах проміжний продукт складається з кластерів кристалів діоксиду титану, які потім необхідно розділити для надання оптимальних оптичних властивостей. Існує кілька методів

модифікації діоксиду титану, включаючи обробку поверхні оксидами кремнію та алюмінію.

Екологічні проблеми, такі як: невирішене питання використання хлору і водневих сполук при виробництві діоксиду хлору, велика кількість твердих побутових відходів при переробці руд з низьким вмістом титану, забрудненням стічних вод і потребою в їх очищення є важливим фактором, який дещо гальмує розвиток ринку діоксиду титану. Охорона навколишнього середовища в розвинених країнах є домінуючим фактором розвитку виробництва діоксиду титану тим чи іншим методом. За оцінками фахівців, у собівартості виробництва діоксиду титану з використанням сировини з високим вмістом TiO_2 собівартість цієї сировини становить: при хлоридному способі - 43%, при сульфатному - 28%. При використанні сировини з низьким вмістом TiO_2 ті ж показники становлять, відповідно, 20 і 14%.

1.3. Процес Leeds

На початку 2009 року дослідники з Університету Лідса (Великобританія) розробили новий екологічно чистий, більш короткий і дешевий процес виробництва пігменту TiO_2 . Новий процес складається з трьох основних етапів:

1. Випал складних рудних мінералів на повітрі при температурі 800-900°C у присутності лугів з метою зміни їх хімічної структури.
2. Обробка струменем теплої води з подальшим вимиванням домішок кислотами і отримання побічних продуктів промислового застосування.
3. Залишок після прожарювання піддається впливу хлору, якого потрібно в 20 разів менше, ніж обсяги, зазвичай необхідні в промислових умовах.

Процес Лідса забезпечує вихід пігменту TiO_2 близько 97% (зараз середній показник по галузі становить 85%). Збільшення виходу готової продукції дозволить компаніям значно скоротити витрати на виробництво, а також витрати на утилізацію відходів. В ході процесу також утилізуються

надлишок тепла і вуглекислий газ. Вуглекислий газ використовується для регенерації лугу. На думку розробників цього методу, технологію можна вдосконалити, довівши вихід TiO_2 до 99%. Процес може бути використаний для виділення TiO_2 з руд з різним ступенем збагачення. Зараз фахівці Leeds в промисловому партнерстві з Millennium Inorganic Chemicals вдосконалюють технологію для комерційного використання.

В даний час світові потужності з виробництва діоксиду титану хлорним методом перевищують можливості сульфатного методу і продовжують зростати. У державах Азії та східної Європи близько 97% всього обсягу діоксиду титану виробляється сульфатним методом з подальшим гідролізом і прожарюванням (ВАТ «Сумихімпром» і ЗАТ «Кримський титан», Україна). Парофазний гідроліз чотирихлористого титану застосовується на Солікамському магнієвому заводі і застосовувався до недавнього часу на АВІСМА [31,32]. Перевагами хлорного методу отримання пігменту перед сульфатним методом є значно менша кількість відходів, що підлягають нейтралізації, дещо вища якість продукту, а також менші питомі інвестиції в 60-75% від інвестицій у метод сірчаної кислоти. Незважаючи на те, що хлорний метод коштує дорожче

Сировиною є рутил, вартість 1 кг пігментного діоксиду титану, отриманого хлорним методом, в кінцевому підсумку менше, ніж при використанні сульфатної технології. Оскільки хлорна технологія висуває високі вимоги до вихідної титанової сировини, обмежуючи вміст домішок, в останні роки в якості альтернативи розроблені гідрометалургійні методи отримання пігментного діоксиду титану. Дані методи полягають в кислотному вилуговуванні збагаченої титанової сировини.

1.4 Комбіновані технології виробництва діоксиду титану

Вилуговування соляною кислотою є одним з найбільш часто використовуваних, добре зарекомендованих методів модернізації титановмісної сировини [33-35]. У роботі [36] запропонований метод

екстракції заліза, титану, ванадію і хрому з високохромних ванадієвих титаномагнетитових концентратів. Цей процес включає кілька етапів: часткове відновлення концентратів, магнітну сепарацію, вилуговування соляною кислотою титанових хвостів і лужну обробку вилуговування HCl. Потім проводиться магнітна сепарація для відділення залізовмісного концентрату із загальним вмістом заліза 94,57%. При кислотній обробці в розчин екстрагувалося 90,8% ванадію і 93,4% хрому, при цьому втрати титану становили менше 0,3%. Потім при лужній обробці в розчин екстрагували до 96,3% кремнію і отримували багатий титаном шлак з чистотою 93,39%. Сумарне відновлення заліза, титану, ванадію та хрому в експериментальних умовах становило 88,3%, 93,7%, 81,7% та 84,4% відповідно. Експерименти з частковим відновленням проводилися в муфельній печі з регульованою температурою (± 5 °C). 120 г концентрату титаномагнетиту спочатку змішали з пилом, вугіллям і невеликою кількістю Na_2CO_3 . Наявність Na_2CO_3 полегшує реакцію газифікації вуглецю і індукує зростання металевих частинок заліза [37]. Суміш поміщали в герметичний тигель з карбіду кремнію, а потім тигель нагрівали до заданих температур у муфельній печі. Після того як відновлювальні експерименти були завершені, отримані зразки відразу ж охолоджували водою, щоб уникнути повторного окислення, а потім отриманий напівпродукт подрібнювали протягом 30 хв. В отриманому титановому концентраті досить добре сконцентровані ванадій і хром.

Експерименти з вилуговуванням проводилися в автоклаві. Титановий концентрат спочатку розбавляли розчином соляної кислоти в певних співвідношеннях Т:Ж. В автоклаві температуру підтримували протягом певного часу, а потім швидко охолоджували. Суспензію проціджували, а кек після вилуговування промивали дистильованою водою. Потім вилуговують розведеним розчином NaOH-174,6 г/л, Т:Ж 1:3 при 80 °C протягом 1 години. Суспензію фільтрували, а залишок промивали, а потім сушили при температурі 110 °C, після чого отриманий напівпродукт прожарювали при температурі 750 °C протягом 2 годин, утворюючи багатий титаном шлак.

Згідно з даними [38], при вилуговуванні титанового концентрату соляною кислотою кремній знаходиться у вигляді аморфного гідратованого кремнезему, який охоче розчиняється в лужному розчині гідроксиду натрію [39]. У порівнянні з існуючими технологіями, новий метод має ряд переваг: альтернативний процес з більш високим видобутком заліза, титану, ванадію і хрому; ванадій і хром контролюються таким чином, щоб вони концентрувалися в титановому концентраті шляхом часткового відновлення, що дозволяє уникнути процесів плавлення, перетворення та кальцинації, які здійснюються при високих температурах; певною мірою виявляються більш екологічними, оскільки ванадій і хром у відновлених зразках існують у формах V_{3+} і Cr_{3+} , тоді як після простої лужної обробки ці метали проявляють себе як V_{4+} і Cr_{3+} через наявність Fe_{2+} і невеликої кількості Fe_{3+} і відповідних окисно-відновних потенціалів (Fujishima et al., 1995).

Отриманий багатий титаном шлак містить 93,39% TiO_2 , 0,27% CaO і 1,62% MgO , що відповідає основним вимогам процесу хлорування. Однак кількість кольорових металів (V_2O_5 і Cr_2O_3) з вмістом 0,54% вважається занадто високим для процесу хлорування і не відповідає якості пігменту діоксиду титану.

Запропонований спосіб [40,41] для збагачення титанового шлаку, отриманого після електроплавки при температурі 1500-1600°C або редуційного випалу при 900-1000°C з подальшим відділенням заліза зі складом мас. %: TiO_2 35-40; $Fe_{\text{общ}}$ 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, який полягає в тому, що шлак обробляють соляною кислотою з концентрацією 12-18% при $T:Ж = 1:8 \div 10$ (із загальним двократним перевищенням за даними стехіометрії) з подальшою обробкою твердого продукту після промивання 3-5% розчином гідроксиду натрію при $T:Ж = 1:4 \div 6$. Оптимальні умови вилуговування – 2 год і температура 106-110°C. Отриманим продуктом є гідратований діоксид титану $TiO_2 \cdot nH_2O$ з рентгено-аморфною структурою. Щоб перевести його в рутилову форму, його прожарюють при температурі 800-900°C.

Технологічна схема переробки з використанням карботермічного впливу на оксидні мінеральні суміші є високоефективним методом термохімічної переробки оксидної сировини і є альтернативою хлорному або сульфатному методу [42-44]. Це дозволяє ефективно розділяти компоненти з титану та кремнію. Показано, що в цьому випадку з'являється можливість регулювати склад і ряд технічно важливих властивостей одержуваних продуктів. Одним з найважливіших результатів вакуумної карботермічної обробки лейкоксенового 50% концентрату є отримання наноламінатних матеріалів на основі карбідосиліцидної фази Ti_3SiC_2 [42,45–47]. Карботермічне відновлення оксидних компонентів активованим вугіллям проводили при температурах до 1800 К в діапазоні тиску газу від глибокого вакууму (10⁻³ Па) до атмосферного тиску (10⁵ Па). Вихідний склад лейкоксенового концентрату %: SiO₂ 46-52, TiO₂ 45-50, Al₂O₃ 2-4, Fe₂O₃ 1-3. Показано, що карботермічний процес дає можливість цілеспрямовано формувати фази субмікронного β-SiC і наноламінату Ti_3SiC_2 в результаті двох конкуруючих реакцій: $C + SiO = SiC + CO$ (вуглецева силікація); $3TiC + SiO = Ti_3SiC_2 + CO$ (силіцифікація карбіду титану). Силіфікуючим агентом в обох випадках є газоподібний SiO. На початковій і проміжній стадіях карботермічного процесу утворюється SiO в результаті відновлення діоксиду кремнію вуглецем і нижчими оксидами титану. Можливість таких взаємодій в умовах карботермічного процесу підтверджена термодинамічними розрахунками і в експериментах з модельними системами, які були проведені раніше [48,49]. Наведено основні реакції газифікації кремнію з утворенням SiO, має вигляд: $SiO_2 + C = SiO + CO$; $SiO_2 + 2TiO = SiO + Ti_2O_3$; $SiO_2 + 3Ti_2O_3 = SiO + 2Ti_3O_5$. На завершальних стадіях карботермічного процесу, коли перетворення кремнію з оксидної форми в карбідну форму практично завершено, джерелом SiO є карбід кремнію SiC, який може відновлювати оксиди титану за допомогою реакцій: $SiC + 2Ti_2O_3 = SiO + CO + 4TiO$; $SiC + TiO = SiO + TiC$.

Наявність вільного вуглецю в реакційній суміші, а також підвищений вміст CO в газовій фазі гальмують силіцифікацію карбиду титану, що призводить до зсуву карботермічного процесу в бік утворення переважно субмікронного β -SiC. Таким чином, початкова концентрація вуглецю і режим виведення газоподібних продуктів (SiO і CO) із зони реакції є ключовими факторами в контролі кінцевого складу продуктів. В результаті показано, що в процесі карботермічної переробки ЛК при тиску газу нижче атмосферного і при концентрації активованого вугілля в початковій шихті від 11 до 17 мас.% забезпечується глибоке відділення титано- і кремнійвмісних компонентів лейкоксенової сировини. Склад одержуваного продукту після карботермічної обробки концентратом лейкоксену %: SiO₂ 0,4-3,6, TiO₂ 55,0-95,4, Al₂O₃ 0,1-3,6, Fe₂O₃ 1,2-4,6; Недоліком цього методу є те, що технологія вимагає більш високих температур, отже, витрачається більше електроенергії. Вона вимагає додаткових процесів третинного очищення діоксиду титану від домішок кремнію, заліза та інших елементів. В отриманих даних є великі розбіжності результати аналізу діоксиду титану і кремнію.

Згідно з даними роботи [51], шлак подрібнювали до розміру частинок менше 50 мкм, піддавали магнітній сепарації для видалення металу включень і обробляють 30% розчином азотної кислоти при температурі 95°C, Т:Ж = 1:5,5 протягом 1 години. Отриману пульпу фільтрували і відділяли кек, що містить гідратований діоксид титану і кремнію. Отриманий після вилуговування кек на основі діоксиду титану і кремнію, тричі обробляли в 5% розчині NaOH при температурі 95°C, Т:Ж = 1:5 протягом 1 години. Для видалення домішок натрію кек додатково обробляли 5% розчином азотної кислоти. При цьому відновлення SiO₂ з кеку склало 97%, а втрати TiO₂ при фільтрації пульпи – 2%. В результаті виходить титановий концентрат за складом, масою. %: TiO₂ 85,4; SiO₂ 7,82; Al₂O₃ 2,04; MgO 0,40; Fe₂O₃ 2,16; Na₂O 0,24.

Запропонована технологія переробки шлаків, що містять 8-17% TiO₂ [53] з отриманням продукції, що відповідає вимогам до вмісту титану, для виробництва пігменту діоксиду титану і металевого титан. Вона включає в

себе два напрямки. Для отримання аносівитового концентрату, що використовується у виробництві пігменту методом сірчаної кислоти, титановий шлак охолоджується протягом чотирьох годин при температурі 1300°C з додаванням модифікатора. Після дроблення і подрібнення його збагачують гравітацією або флотацією, шлак вилуговують сірчаною кислотою і лугом. Для отримання металевого титану за допомогою хлорної технології шлак додатково окислюється в розплаві, або при відпалі модифікатором, потім, після дроблення і подрібнення, відбувається відділення рутилового концентрату.

Запропоновано новий процес отримання діоксиду титану з титанового шлаку шляхом розкладання гідроксидом натрію або калію [54-56]. Ільменіт розкладають в концентрованому розчині КОН або NaOH при атмосферному тиску і отримують проміжний продукт з високим вмістом титану і низьким вмістом заліза. Розкладання ільменіту в концентрованому лужному розчині КОН призводить до утворення титанату калію ($K_4Ti_3O_8$) і оксиду заліза, який піддається наступній реакції: $3FeTiO_3 + 4KOH \rightarrow K_4Ti_3O_8 + 3FeO + 2H_2O$

Фазове перетворення титанату калію проводили гідролізом титанату калію в кислому розчині рН 2,0 при 25°C протягом 60 хв.

Для утворення кристалізаційного анатазу TiO_2 отриманий гідратований діоксид титану прожарювали при температурі 400°C. В таких умовах з титанового шлаку витягується приблизно 95-98% Ti, крім того, чистота TiO_2 становить 99,3% (рис. 1.3). Аналогічний процес каустичного вилуговування для отримання діоксиду титану з титанового шлаку зустрічається і в роботах [57,58].

Тонко подрібнений титановий шлак (-61+51 мкм) піддавали впливу 10 М NaOH з співвідношенням Т:Ж 1:4 при температурі 220°C протягом 4 годин. При цьому було досягнуто практично повного розчинення TiO_2 у вигляді $Na_4Ti_3O_8$. Діоксид титану з рутиловою структурою отримували шляхом підкислення соляною кислотою при температурі 100 °C, в діапазоні рН 1,2. При цьому чистота TiO_2 становила 99%.

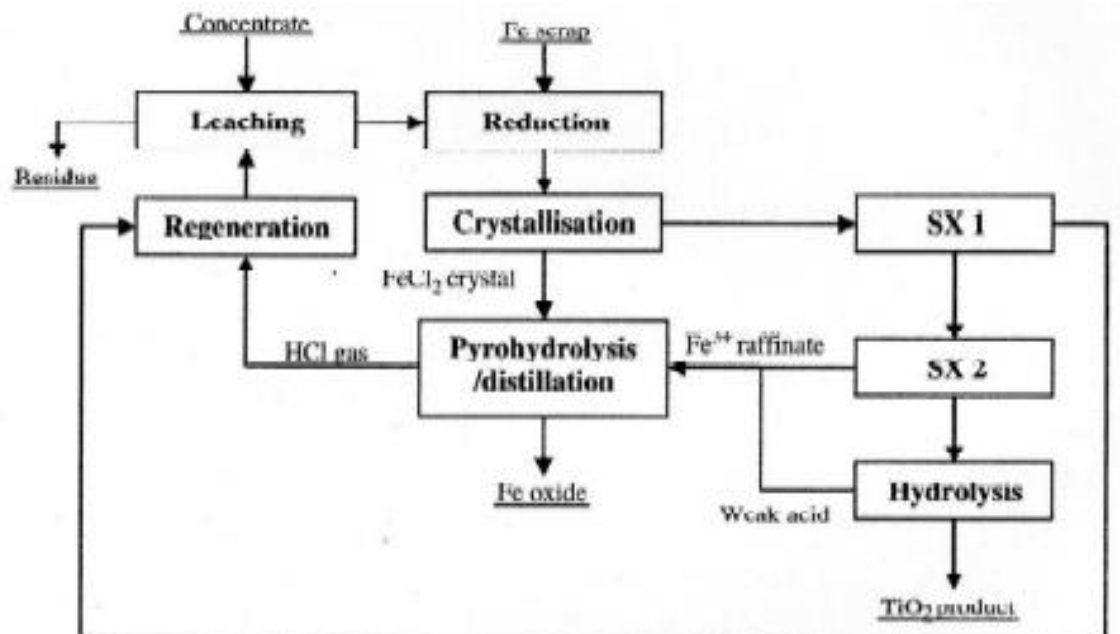


Рисунок 1.4 – Принципова технологічна схема виробництва
Чистий діоксид титану

У порівнянні з іншими процесами переробки титанового шлаку, процес вилуговування в лужних розчинах протікає у відносно м'яких умовах, а високе відновлення виходить при відносно низьких температурах і атмосферному тиску. Отже, енергоспоживання цієї технології нижча за існуючі.

У роботі [59] розглянуто спосіб збагачення титанового шлаку, отриманого електроплавкою титаномagnetитового концентрату, хімічний склад, 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. Титановий шлак подрібнювали до розміру частинок 45 мкм. Плавлення титанового шлаку з гідроксидом натрію проводили у співвідношенні $\text{TiO}_2:\text{NaOH} = 1:2$ та температурі 850°C . Вплив температури на процес водного вилуговування проводили в інтервалі температур $25\text{-}75^\circ\text{C}$ з співвідношенням Т:Ж = 1:3,8. Після відділення основної кількості луку шлам промивали двічі у співвідношенні Т:Ж = 1:2.

Збільшення вмісту діоксиду титану в одержуваному проміжному продукті можливо за рахунок видалення домішок в розчин при кислотній обробці. Вплив концентрації розчину з соляною кислотою на швидкість вилуговування проміжного продукту титану проводили в діапазоні концентрацій 63-187 г/дм³ при Т:Ж = 1:5 при температурі 95 °С протягом 1,5 год. При цьому був отриманий титаномагнетитовий концентрат наступним складом, мас. %: TiO₂ 85,8; FeO 2,26; SiO₂ 7,66; Al₂O₃ 0,045; Na₂O 0,033; CaO 0,041; MgO 0,052; вологість 4.

Вміст кременю в титановому шлаку, що надходить при виробництві титанової губки, не повинно перевищувати 3,5%. У зв'язку з цим отриманий продукт на основі діоксиду титану довелося очищати від кремнію. Після цього були проведені дослідження впливу тривалості процесу обезкремнення рутилового концентрату і отримання діоксиду титану підвищеної частоти. При цьому дія лугу протікала при температурі вище 90 °С, а протягом першої години лужної обробки кремній практично повністю переходить в розчин. В результаті проведених досліджень були визначені оптимальні умови для обезкремнення рутилового концентрату: співвідношення Т:Ж=1:6, концентрація розчину гідроксиду натрію – 14-15 г/дм³, температура процесу – 90-95°С, тривалість – 1,5-2,0 години.

В оптимальних умовах отримання конденційний рутиловий концентрат становить мас. %: TiO₂ 91-92; FeO 2,3-2,5; SiO₂ 1,7-2,0; Al₂O₃ 0,008-0,01; CaO 0,06-0,08; MgO 0,07-0,08; Cr₂O₃ 0,04-0,06; вологість дорівнює 4, тоді як діоксид титану, за даними рентгеноструктурного фазового аналізу, представлений монофазою рутилу [59, с. 26].

Інші дослідження засновані на випалюванні шлаків з низьким вмістом титану з різними лужними реагентами. Випал є одним із загальноприйнятих металургійних процесів, який використовується для розділення металів при переробці рудної сировини або проміжних продуктів, таких як титановий шлак. Широко використовується лужний випал. Роль лужного випалу подвійна: по-перше, для хімічного відділення діоксиду титану від сполук

кремнію та інших домішок; по-друге, при лужному обсмажуванні утворюються розчинні солі металів натрію, які можуть бути видалені на наступних етапах водного вилуговування. Домішки таких елементів, як алюміній і кремній, утворюють добре розчинні сполуки, які вимиваються, тоді як залізо, магній і кальцій утворюють нерозчинні сполуки, які видаляються кислотним вилуговуванням.

При спіканні титанового шлаку гідроксидом натрію титан, кремній, ванадій і алюміній утворюють титанати, ванадат, силікати, алюмінати, які розчиняються у воді, а в осаді залишається титан, який розчиняється в сірчаній або соляній кислоті з подальшим виділенням титанової кислоти. Отриманий продукт шляхом прожарювання перетворюється в білий пігмент діоксид титану [60,61].

Розроблена нова технологія промислового виробництва високоякісного пігменту діоксиду титану [62], склад і маса. %: 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, включаючи лужний випал, вилуговування розчином соляної кислоти концентрацією 2 моль/дм³ у співвідношенні Т:Ж = 1:10 і температурі 50°C протягом 1 години, з подальшою екстракцією амінними екстрагентами для очищення титановмісного розчину від домішок заліза, гідроліз і прокалку титанової кислоти з отриманням пігментного діоксиду титану.

Найбільш цікавою являється технологія отримання пігменту діоксиду титану із шлаків від переробки титаномagnetитового концентрату [63,64]. Відповідно технологічній схемі (рисунок 4.2) титановий шлак розкладається в лужному розплаві гідроксиду натрію з утворенням титанату, силікату і алюмінату натрію при температурі 500°C, тривалістю 60 хв, співвідношення луг: шлак = 1:1.

Отриманий спек вилуговують водою при температурі 50°C, співвідношення Т:Ж=1:5, протягом 20 хвилин. В розчин переходять ванадій, частично алюміній, кремній і марганець. Отриманий розчин повертають на випал шлаку після очищення від домішок і концентрації. Промитий

титановмісний осад розчиняють у 20% розчині сірчаної кислоти до отримання розчину оксосульфату титану.

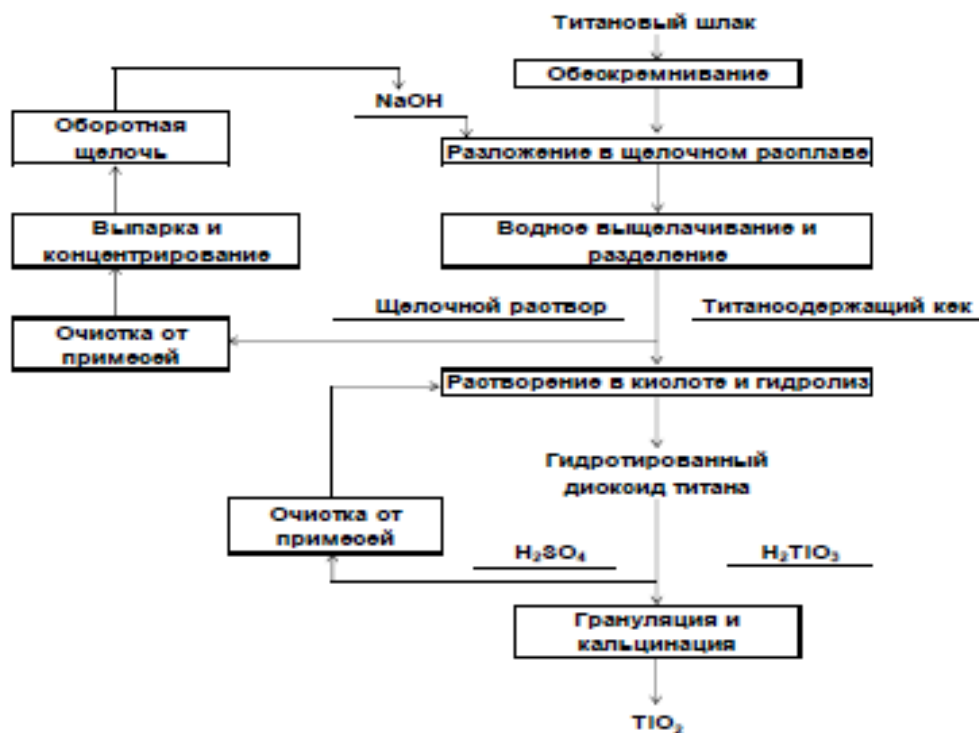


Рисунок 1.5 – Основна технологічна схема виробництва чистого діоксида титану

Після очищення сульфатний розчин термічно гідролізується і випадає в осад титанової кислоти H_2TiO_3 , яку промивають до основного видалення домішок. Після цього проводиться прожарювання при температурі $800\text{ }^\circ\text{C}$ для отримання пігменту діоксида титану.

Запропоновано метод, заснований на триступеневій гідрометалургійній переробці продуктів спікання титанового шлаку з кальцинованою содою [65]. Шлак, містить (%): TiO_2 72,0; $\text{Fe}_{\text{общ}}$ 12,65; SiO_2 0,9; Cr_2O_3 0,32; V_2O_5 0,55 – спікають содою в масовому співвідношенні Na_2CO_3 :шлак = 0,55:1 при температурі $850\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 1 год, потім вилуговують у воді для видалення солей хрому і ванадію. Отриманий кек на основі сполук NaFeTiO_4 , $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ і Na_2TiO_3 обробляли на другому етапі уварювання протягом 0,5 ч. В результаті був отриманий проміжний продукт, що містить, %: TiO_2 87,5, $\text{Fe}_{\text{общ}}$ 0,05 і SiO_2

9,25, з якого діоксид кремнію вимивався на третій стадії в 2 М розчині NaOH при температурі 60-70°C протягом 1 години. Получений продукт мав такий склад (%): TiO_2 97,0, $\text{Fe}_{\text{общ}}$ 0,055 та SiO_2 1,9. Слід зазначити, що масове співвідношення Na_2CO_3 :шлак = 0,55:1 при спіканні відповідає 43,8% від стехіометрично необхідної кількості соди для перетворення компонентів шлаку в Na_2TiO_3 , Na_2SiO_3 , NaFeO_2 і $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ і є недостатнім для утворення силікату натрію розчинного у воді. Тому для видалення кремнезему з продукту потрібне додаткове вилуговування в розчині NaOH. Крім того, гідрогель кремнезему, що утворюється на другій стадії вилуговування в розчині соляної кислоти, створює значні труднощі при фільтрації і промиванні напівпродукту.

Зроблена спроба спрощення вищеописаного методу [66], який полягає в тому, що титановий шлак містить (%): TiO_2 - 82,3; $\text{Fe}_{\text{общ}}$ - 4,97; SiO_2 - 2,62; Al_2O_3 - 5,89; $\text{Fe}_{\text{общ}}$ - 0,87; CaO - 0,35; MgO - 0,30; Cr_2O_3 - 0,62 подрібнювали до розміру частинок менше 50 мкм, змішували з кальцинованою содою, взятою при співвідношенні Na_2CO_3 :шлак (0,98-1,15):1, і спікали при 900°C протягом 1 години. Отриманий спек подрібнювали і вилуговували у воді при температурі 80 °C протягом 1 години до отримання залізо-титанового осаду і розчину, що містить силікат і хромат натрію. Пульпу фільтрували під вакуумом через воронку Бюхнера. Осад, що містив титанат натрію, гідроксид заліза та частково гідроксид кремнію, обробляли розчином соляної кислоти (20% HCl) при Ж:Т = 3:1 протягом 0,5 години при температурі кипіння. Розчин, що містить хлорид заліза, відокремлювали від осаду, що містить ортотитанову кислоту (H_4TiO_4) і залишок кремнію. Осад висушують і прожарюють при температурі 900°C протягом 1 години для отримання концентрату діоксиду титану, що містить (%): 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; Mnвсього - 0,03; CaO - 0,07-0,10; MgO - 0,07; Na_2O - 0,1-0,28. Недоліком цього методу є велика тривалість процесу, низька ступінь відновлення діоксиду титану і високий вміст кремнію і заліза в кінцевому продукті.

1.4 Виробництво некондиційних титанових шлаків з титаномагнетитових концентратів

У зв'язку з назриваючим дефіцитом якісних титановмісних руд в Україні актуальним стає питання розробки комплексних корінних ванадій-фосфор-титанових руд Волинського масиву, де в результаті збагачення окрім основного титановмісного ільменітового концентрату, було отримано також і титаномагнетитовий.

Раніше нами було проведено ряд експериментальних досліджень котрі дозволили розробити технологічну схему переробки титаномагнетитового концентрату з високим вмістом TiO_2 від 18 до 25 % з можливістю отримання товарного гранульованого чавуну та титанового шлаку, рисунок 1.6.

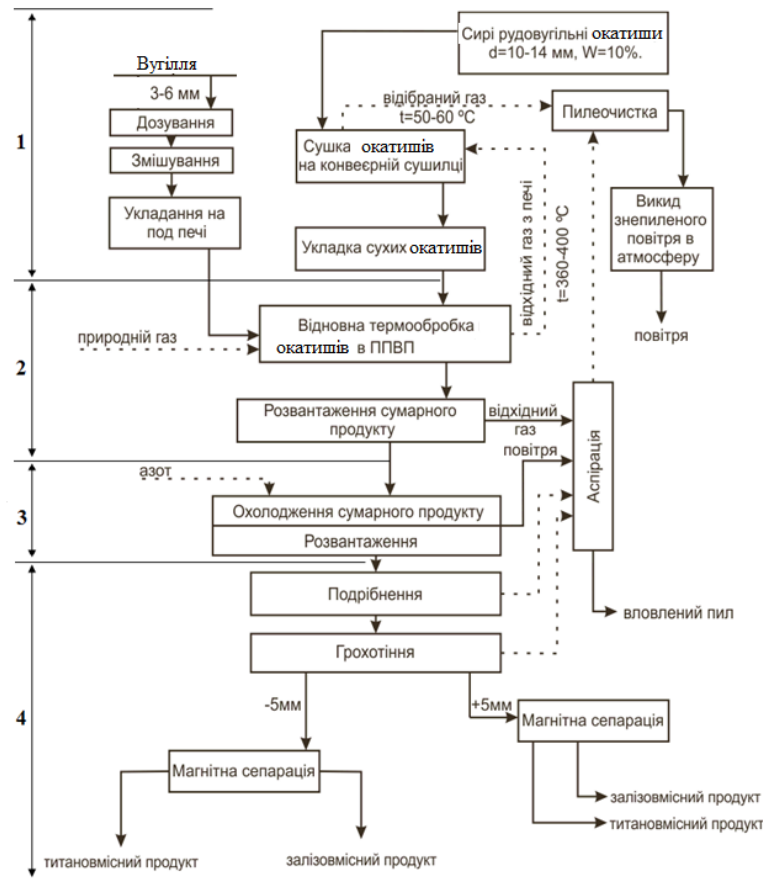


Рисунок 1.6 Технологічна схема переробки титаномагнетитового концентрату

Запропонована технологічна схема переробки титаномагнетитового концентрату з вмістом TiO_2 від 18,00 до 25,00% дозволяє отримати якісний

гранульований чавун (92–96,5% Fe; 3,4–3,7% C; 0,5% V) з виходом 57 % та титановмісний шлак (50–55% TiO₂ і до 7,4% FeO) з виходом 43 %.

Відомо, що складність переробки титаномагнетитових руд і концентратів полягає в тому, що вони тугоплавкі і важко піддаються відновленню. При обробці таких матеріалів необхідно створити умови для первинного твердофазного відновлення заліза, щоб швидкість відновлення оксидів заліза випереджала швидкість утворення шлакової фази і плавлення шихти. Важливим аспектом технологічних проблем є також пошук рішень подальшого гідрохімічного збагачення шлаків до стану ($\geq 80\%$ TiO₂), придатного в подальшому для хлорування або виробництва пігменту діоксиду титану.

Відмічено, що при відновно-металізуючому випалі оксид титану частково відновлюється з утворенням більш низьких оксидів. При цьому відбувається утворення титанового шлаку. Нижчі оксиди титану добре розчиняють ільменіт, що ускладнює відновлення залишкових кількостей заліза. Крім того, нижні оксиди титану дуже тугоплавкі, шлаки з високим вмістом останніх характеризуються підвищеною температурою плавлення. Все це вказує на те, що процеси відновлення титаномагнетитових концентратів повинні проводитися таким чином, щоб розділити процеси відновлення заліза і утворення шлакового розплаву. Така проблема може бути вирішена організацією двоступеневого методу отримання титанових шлаків. На першій стадії процесу здійснюється твердофазне відновлення оксидів заліза, а на другій стадії - процес плавлення попередньо відновленого матеріалу з відділенням шлаку і сплаву.

У зв'язку з важким відновленням і тугоплавкістю титаномагнетити з високим вмістом титану не можуть бути розплавлені в доменних печах, а їх пряме електротермічне відновлення плавлення пов'язане з нестабільністю процесу, кип'ятінням розплаву, поганим відділенням чавуну від шлаку і т. д.

Необхідні умови для отримання стабільних шлаків можуть бути створені тільки при контрольованому періоді відновлення, який проходить на твердій стадії до розвитку процесу шлакоутворення.

Проведені аналізи запропонованих технологій переробки титаномагнетитових концентратів показують, що в результаті використання вапна і силікатних флюсів створюються умови для формування тугоплавких фаз титанових шлаків, які потім ускладнюють коагуляцію заліза і збіднюють шлак по титану.

Тому краще до процесу відновлення в шихту додають соду [18], яка є одночасно каталізатором відновлення, і флюсом, що знижує в'язкість шлаку. Введення в шихту оксиду натрію призводить до утворення легкоплавких титанатів натрію (Na_2TiO_3 при розплаві 1030°C ; $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ - 985°C ; $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ - 1128°C). Вивчено вплив содових добавок (1,5-2,5%) на фазові перетворення при твердофазному відновленню бідного (3% TiO_2) титаномагнетитового концентрату воднем в інтервалі температур 700 - 1200°C [19]. Показано, що на кінцевій стадії процесу (тобто при 1200°C) Na_2O витрачається в основному на зв'язування SiO_2 в алюмосилікати з витісненням з силікатної фази FeO , MgO , CaO , що призводить до прискореного відновлення заліза, а надлишок Na_2O утворює TiO_2 титанати натрію.

Проведений аналіз літературних показує, що для використання титаномагнетитових концентратів в отриманні пігменту діоксиду титану необхідно провести ряд досліджень, а саме:

- вивчення процесу спікання низькотитанового шлаку з содою та дослідження фазових перетворень компонентів титанового шлаку в різних умовах спікання;
- визначення оптимальних режимів вилуговування спеку;
- виробництво пігменту діоксиду титану.

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ СПІКАННЯ НИЗЬКОТИТАНОВИХ ШЛАКІВ СОДОЮ ТА ПРОЦЕСУ ВИЛУГОВУВАННЯ СПЕКУ

2.1 Фізико-хімічні дослідження складу титанового шлаку, отриманого з титаномagnetитового концентрату Кропивенського родовища

Титановий шлак був отриманий з титаномagnetитового концентрату з Кропивенського родовища, який має хімічний склад і масу. %: 45,5 FeO; 23,0 Fe₂O₃; 17,00 TiO₂; 1,5 SiO₂; 2,3 Al₂O₃; 0,26 CaO; 3,4 MgO; 0,42 MnO; 0,516 V₂O₅; 0,04 Cr₂O₃. Гранулометричний склад: +0,125 мм – 0,76 %; -0,125+0,071мм – 5,54 %; -0,071+0,05 – 18,92 мм; -0,05 мм – 74,78 %.

Відповідно до розробленої нами технологічної схема переробки титаномagnetитового концентрату, твердофазне карботермічне відновлення проводилося в наступних умовах: 3,0% соди Na₂O, 18,0% вугілля (співвідношення C:Fe=0,1), температура твердофазного відновлення 1300°C з часом витримки 20 хвилин, температура відновлення 1500°C з часом витримки 15 хвилин. Утворений титановий шлак мав наступний хімічний склад, масу. %: TiO₂ 56,8; Fe_{заг.} 3,50; SiO₂ 12,5; Al₂O₃ 6,76; MnO 1,09; Cr₂O₃ 0,47; Na₂O 3,76. Аналіз результатів рентгеноструктурного фазового аналізу титанового шлаку представлений на рисунку 2.1 і таблиці 2.1.

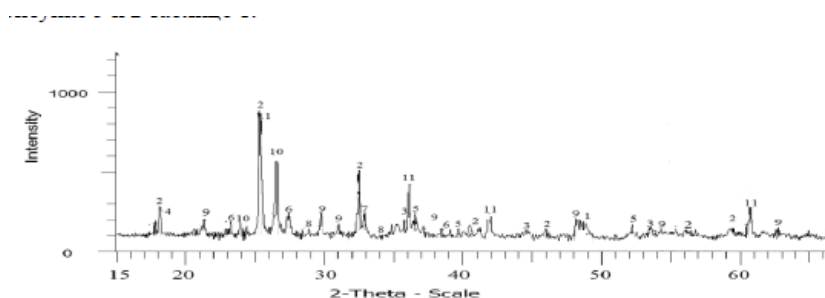


Рисунок 2.1 – Дифрактограма титанового шлаку

Дані рентгеноструктурного фазового аналізу свідчать про те, що отриманий титановий шлак відноситься до шпінель-аносовітного типу.

Шпінельна фаза $MgAl_2O_4$ утворюється в шлаках з вмістом алюмінію більше 4% від Al_2O_3 . В свою, чергу аносівіт є твердим розчином складу $n[MeO \cdot 2TiO_2] \cdot [Me_2O_3 \cdot TiO_2]$, де $MeO - FeO, MnO, MgO$; $Me_2O_3 - Al_2O_3, Cr_2O_3, Ti_2O_3, V_2O_5$. До аносівіту можна віднести фазу, рентгенографічески характеризується як система $Fe-Mg-Ti-O$ [68]. За даними [69, с.36], найбільш стійким до хімічної дії є ферротитанат натрію, вміст якого в одержуваному титановому шлаку становить 9,3% (табл. 2.1).

Таблиця 2.1 - Результати рентгенофазового аналізу титанового шлаку

Номер фаз на рисунку	Компоненти	Формули	Вміст, %
	Система залізо-магній-титан-кислород	$Fe-Mg-Ti-O$	
1	Аносівіт	$(Mg_{0.75}Ti_{2.25})O_5$	32,7
2	Шпінель	$MgAl_2O_4$	10,5
3	Армаколіт	$Fe_{0.5}Mg_{0.5}Ti_2O_5$	9,3
4	Форстеріт	$(Mg_{0.903}Fe_{0.097})(Mg_{0.897}Fe_{0.103})(SiO_4)$	7,6
5	Нефелін	$Na_{6.65}Al_{6.24}Si_{9.76}O_{32}$	7,6
6	Брауніт-2Q	$CaMn_{14}+3SiO_{24}$	6,8
7	Оксид титана	Ti_4O_7	8,7
8	Анатаз	TiO_2	6,8
9	Графіт	C	4,7
10	Вюстит	$Fe_{0.974}O$	5,3

Вміст компонентів у фазах титанового шлаку визначали методом електронної мікроскопії (рис. 6-11) та було встановлено три типи аносівіту. У першому випадку формула включає в себе в якості основних компонентів, крім титану залізо і хром (рисунок 6). У другому випадку використовуються магній і марганець (рисунок 7). Склад аносівіта, показаний на малюнку 8, багатоконпонентний – присутні магній, ванадій, марганець, залізо і алюміній. Слід відзначити, що аносівіт з високим вмістом алюмінію є важко відкритим компонентом.

Встановлено утворення титанату натрію, забрудненого сполуками міді і заліза (рисунок 9). Зі спектра рисунок 10 випливає, що в шлаку в присутня невелика кількість аносовіта, крім цього виявлено також металеве залізо з домішками титану, міді і цинку (рис. 11).

Рисунок 2.2 – Зображення і спектр

Рисунок 2.3 – Зображення та спектри частинки титанового шлаку.

Аносівіт частинок титанового шлаку. $n[\text{FeO} \cdot 2\text{TiO}_2] \cdot [\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2]$

Рисунок 2.4 – Зображення і спектр

Рисунок 2.5 – Зображення та спектри частинок титанового шлаку. Аносівіт частинки титанового шлаку. Титанат $\text{FeO} \cdot \text{MnO} \cdot \text{Sodium MgO} \cdot 2\text{TiO}_2$

Встановлено утворення титанату натрію, забрудненого сполуками міді і заліза (рисунок 9). Із спектра рисунка 10 випливає, що невелика кількість аносовіта присутня в шлаку в зростках з нефеліном. Також було виявлено металеве залізо з домішками титану, міді та цинку (рис. 11).

2.2 Дослідження фазових перетворень компонентів титанового шлаку в різних умовах спікання

Відомо, що окислювальний випал в присутності соди є підготовкою матеріалу до вилуговування. Дослідження впливу температури на окислювальний випал титанового шлаку в присутності карбонату натрію у співвідношенні шлак:сода = 1:1 проводилися методом термічного аналізу [70]

В окислювальних умовах решітка аносовіта руйнується в інтервалі 400-800°C з виділенням домішок. Діоксид титану, що утворюється в цьому процесі, реагує з карбонатом натрію з утворенням титанатів натрію. На кривих плавлення соди відображено ендотермічним ефектом з максимальним

розвитком при 858°C , а наступні термoeфекти відображають утворення титанатів натрію. Це підтверджується проявом інтенсивного ендотермічного ефекту з екстремумом при 974°C , що характеризує плавлення утвореного дититанату натрію $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, а також ендотермічного ефекту при 1131°C , що є відображенням плавлення трититанату натрію $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Слід зазначити утворення силікату натрію, існування якого підтверджується ендоефектом плавлення з максимумом при 1094°C [70, с. 567].

Підвищення температури випалу вище 900°C призводить до утворення і кристалізації склоподібної фази, для якої характерний екзотермічний ефект з максимумом при 1084°C .

На рисунку 13 показаний фрагмент дериватограми суміші шлаку і соди (рисунок 12), що відображає зміну маси зразка при нагріванні.

Втрата маси зразка на 13,9% при 124°C відбувається за рахунок адсорбції водяної пари з повітря на проявленій поверхні матеріалу під час приготування шихти. В ході подальших досліджень розрахунок витрати соди проводився з урахуванням цього факту. Різка втрата маси зразка починається при 650°C і при 870°C становить 11,8%. У цьому діапазоні температур процеси розкладання аносівита накладаються на оксиди і їх взаємодію з содою, при цьому частина соди сублимується. Основна взаємодія соди з шлаковими компонентами і продуктами, що утворюються при нагріванні, закінчується при температурі 940°C . Втрата маси зразка після 940°C відбувається в основному за рахунок сублимації карбонату натрію. Таким чином, температура спікання титанового шлаку з содою 900°C достатня для утворення титанату натрію і забезпечує отримання пористого спека, який легко відділяється від стінок тигля.

2.2.1 Способи спікання

Досліди проводилися в муфельній печі. Масу титанового шлаку, подрібнену до потрібного розміру частинок, ретельно перемішували з необхідною кількістю безводного карбонату натрію в алундовому тиглі і

Вихідний 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

У таблиці 2.3 наведені результати рентгенофазового аналізу отриманих спеків, з яких видно, що при агломераційному спіканні титанового шлаку з содою розмір частинок має значний вплив на ступінь розкладання аносівиту.

Таблиця 2.3 – Результати рентгенофазового аналізу спеку і вплив розміру частинок шлаку

Розмір частин шлака, мкм	Доля вмісту системи в спекі, %	
	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 розмірі частинок 40-63 мкм відбувається розкладання систем Na-Mg-Ti-O і Na-Fe-Mg-Ti-O з відділенням титану від домішкових елементів з утворенням титанатів натрію. За результатами рентгенофазового аналізу розраховано частку утворюваних вищих і нижчих титанатів натрію (табл. 2.4). Слід відзначити, що за даними літератури, нижчі титанати натрію розчиняються в розбавлених соляній і сірчаній кислотах [71].

Таблиця 2.4 – Склад титанатів натрію, що утворюються при спіканні титанового шлаку з содою

Розмір частин шлаку, мкм	Вміст титанатів, %		
	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 визначено	52,02	47,98

-71	не визначено	38,05	61,95
-90	не визначено	не визначено	100,0
-160	не визначено	не визначено	100,0

З даних таблиці 4 випливає, що при спіканні великих частинок титанового шлаку (90-160 мкм) з содою утворюється пентатитанат натрію.

Зменшення розміру частинок до 63-71 мкм призводить до зменшення частки пентатитанату і появи трититанату натрію.

Також у спекі шлаку, подрібненого до 40 мкм було встановлено наявність трьох титанатів приблизно в рівних кількостях. У той же час метатитанат натрію і пентатитанат натрію добре розчиняються в соляній кислоті, в той час як трититанат натрію не розчиняється [72]. Збільшення розмірів частинок шлаку негативно позначається на результатах спікання. Попередня обробка шлаку вимагає тонкого подрібнення титанового шлаку для ефективного проведення процесу розкладання. Таким чином, подрібнення частинок титанового шлаку до 40 мкм сприяє більш повному розкладанню аносівита з утворенням титанатів натрію.

2.2.3 Вплив тривалості спікання

В ході вивчення впливу тривалості спікання була проведена серія дослідів з різними часовими відрізками від 30 до 90 хвилин, при температурі 900°C і співвідношенні шлак:сода 1:0,85, розмірі частинок шихти 40 мкм і маса шлаку 10 г. Результати досліджень приведені в таблицях 2.5 і 2.6.

Таблиця 2.5 – Результати спікання титанового шлаку з содою

Дослід, хв.	Вага спека, г	П.п.п %	Вміст компонентів, мас.%						
			TiO ₂	Fe _{заг.}	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	Cr ₂ O ₃	Na ₂ O
Вихідний 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	0,32	27,83

Таблиця 2.6 – Результати рентгенофазового аналізу спеків.

Тривалість дослідження, хв.	Вміст системи в спекі, %			
	Na-Mg-Ti-O	Вміст Ti в системі, %	Na-Ti-O	Вміст Ti в системі, %
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

З таблиць 2.5 і 2.6 видно, що після 60 хвилин спікання процес розкладання титанового шлаку сповільнюється, при цьому до 85% титану присутній у вигляді титанатів натрію.

Збільшення тривалості процесу не дає значної ефективності. Тому оптимальна тривалість спікання титанового шлаку з содою, необхідного для його розкладання, становить 60 хвилин.

2.2.4 Вплив співвідношення мас шлаку:соди

Вплив питомої витрати соди на розкладання титанового шлаку з утворенням титанатів натрію при спіканні вивчали при 900°C, тривалість 60 хв, маса навіски шлаку 10 г.

У таблиці 2.7 наведені дані про зміну хімічного складу спеків в залежності від кількості соди в шихті, з чого випливає, що при введенні соди в шихту в кількості 10,5 г на 10 г шлаку втрати натрію у вигляді карбонату натрію становлять 10-12%.

У таблиці 2.8 представлені результати рентгенофазового аналізу отриманих спеків, з яких видно, що навіть невелика кількість соди в шихті сприяє розкладанню системи Fe-Mg-Ti-O.

Таблиця 2.7 – Результати спікання титанового шлаку з содою, вплив на витрати соди

Співвідношення шлак:сода	Вага спека, г	П.п.п. %	Вміст компонентів, %						
			TiO ₂	Fe _{заг.}	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	Cr ₂ O ₃	Na ₂ O
Вихідний 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

Таблиця 2.8 – Результати рентгенофазового аналізу специфікацій

Співвідношення шлак:сода	Вміст системи в спекі, %			
	Mg-Ti-O	Fe-Mg-Ti-O	Na-Fe-Ti-O	Na-Ti-O
0	35,4	16,9	-	-
1:0,25	35,8	-	35,2	-
1:0,35	36,5	-	43,5	-
1:0,40	37,6	-	43,2	-
1:0,50	49,3	-	34,1	-
1:0,60	58,4	-	23,3	-
1:0,70	60,3	-	2,6	1,3
1:0,80	30,6	-	-	22,7
1:0,85	15,0	-	-	38,1
1:0,95	7,2	-	-	41,8
1:1,05	-	-	-	56,2
1:1,15	-	-	-	62,8

Крім того, при спіканні титанового шлаку содою з співвідношенням шлак:сода = 1:0,85 розкладання аносівита відбувається неповністю (рисунок 14, табл. 2.9), а при збільшенні витрати соди до 1:1,05 майже весь титан зв'язується з титанатами натрію (рисунок 2.6, таблиця 10).

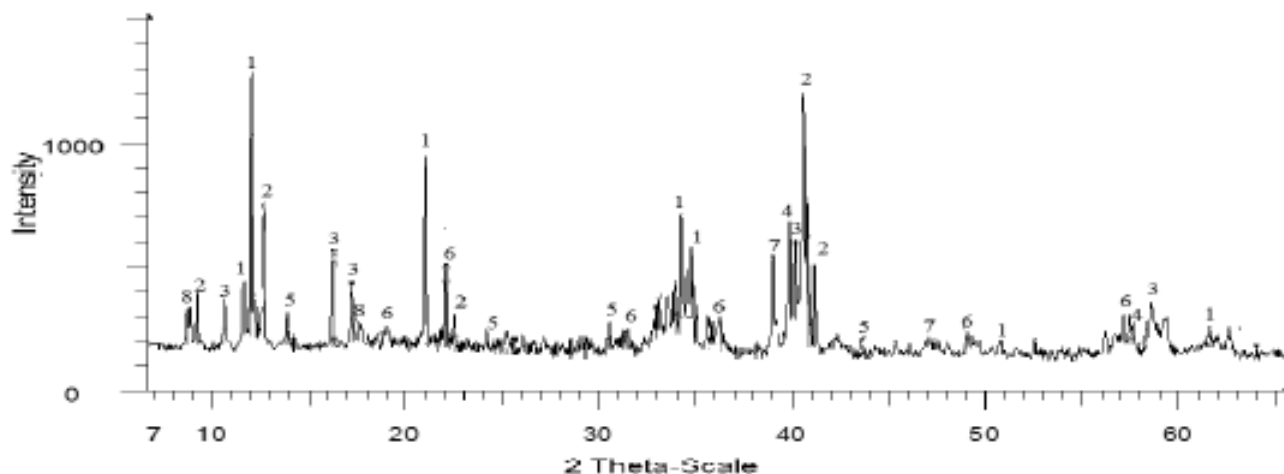


Рисунок 14 – Дифрактограма титанового шлаку з содою

Шлак:сода = 1:0,85, 900°C, 60 хв

Таблиця 9 - Результати рентгенофазового аналізу плям (рисунок 14)

Фаза на рисунку 14	Компонент	Формула	Вміст, %
1	Силікат натрія-магнія	$\text{Na}_{1.47}(\text{Mg}_{0.865}\text{Si}_{1.135}\text{O}_4)$	30,1
2	Пентатитанат натрія	$\text{Na}_8\text{Ti}_5\text{O}_{14}$	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 натрія	Na_2TiO_3	6,4
5	Трититанат натрія	Na_2TiO_7	5,8
6	Діоксид кремнія	SiO_2	12,4
7	Первскіт	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
*Можлива фаза			

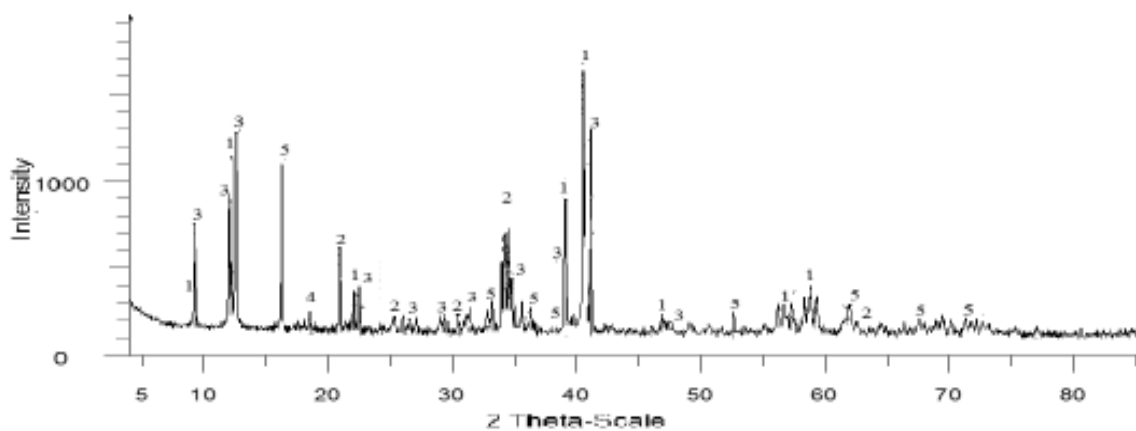


Рисунок 15 – Дифрактограма титанового шлакового піску з содою

Шлак:сода = 1:1,05, 900°C, 60 хв

Таблиця 2.10 - Результати рентгенофазового аналізу плям (рисунок 15)

Фаза на рисунок 15	Компонент	Формула	Вміст, %
1	Метатитанат натрія	Na_2TiO_3	33,7
2	Силікат натрія-магнія	$\text{Na}_{1.47}(\text{Mg}_{0.865}\text{Si}_{1.135}\text{O}_4)$	28,2
3	Пентатитанат натрія	$\text{Na}_8\text{Ti}_5\text{O}_{14}$	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	Ферит натрія	NaFeO_2	5,6

Дослідження показали, що оптимальним є масове співвідношення шлак:сода = 1:1,05.

Рентгеноспектральним мікроаналізом спеку титанового шлаку з содою, фазовий склад якого наведено в таблиці 9, встановив, що на частинках утвореного метатитанату натрію адсорбується ряд домішкових елементів (рисунок 16). Практичне значення має не тільки фазовий склад спеку, але і його мікроструктура. Порівняння зображень, отриманих у вторинних електронах вихідного титанового шлаку і спека (рисунок 17), отриманого в оптимальних умовах, показали різницю в структурі. Добре проявилися відмінності в морфології продуктів як наслідок нагрівання. Видно, що зразок спека пористий і знаходиться у вільному розсипчастому стані.

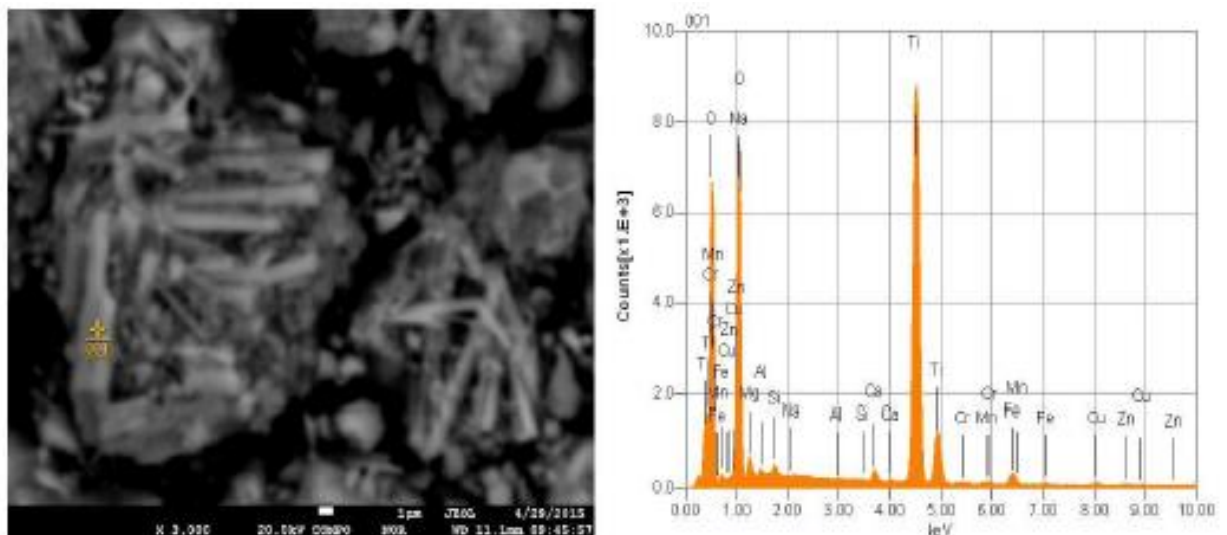


Рисунок 16 – Зображення плями титанового шлаку з содою і спектр його частинки

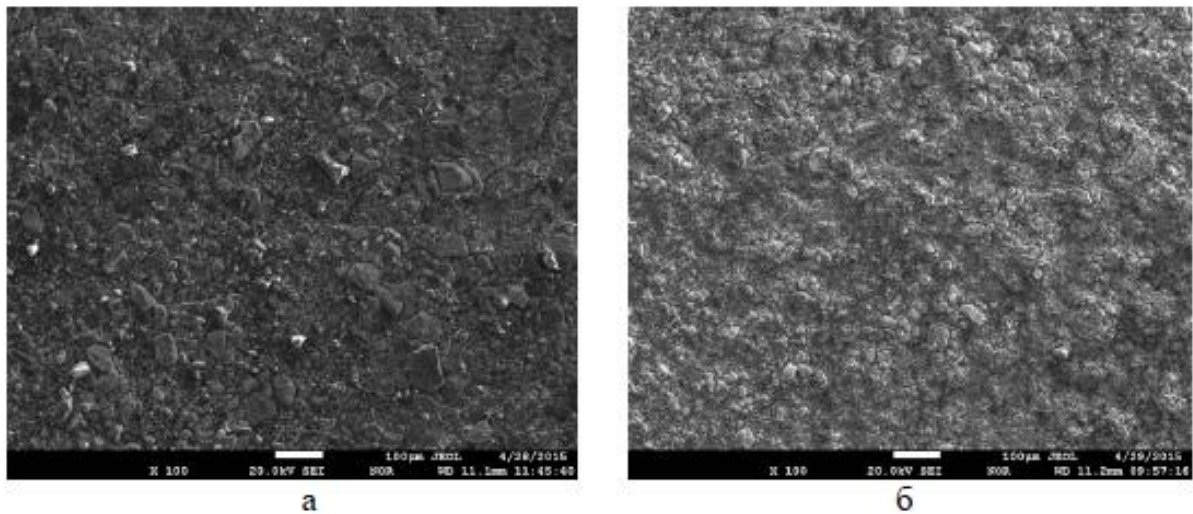


Рисунок 17. а – зображення титанового шлаку, б – специфікація (1:1.05, 900°C, 60 хв)

Проведені дослідження на процеса спікання некондиційного низькотитанового шлаку з содою із подальшим хімічним розділенням від оксидів заліза, кремнія і інших примісів показали, що оптимальними умовами є: співвідношення шлак:сода = 1:1,05; температура спікання 900°C; тривалість процесу 60 хв; розмір частинок шлаку повинен становити 40 мкм.

2.3 Визначення оптимальних режимів водного вилуговування спеку та дослідження фазових перетворень компонентів спеків при водному вилуговуванні.

У наведеному вище огляді робіт, присвячених переробці титанових шлаків на діоксид титану гідрометалургійним методом, ряд авторів вказує на те, що ванадій і хром витягуються в розчин шляхом обробки спеків водою, при цьому умови водного вилуговування спеків не уточнюються. Однак цей технологічний прийом має великий вплив на чистоту кінцевого продукту - діоксиду титану. У зв'язку з цим велике практичне значення мають дослідження впливу деяких факторів на вилуговування титану, ванадію, алюмінію, натрію, марганцю і кремнію з спека титанового шлаку з содою.

2.3.1 Методика проведення експерименту

Досліди по водному вилуговуванню проводилися в скляних стаканах. Пульпу перемішували скляною мішалкою. Для нагріву скла використовувалася електрична плита з регулятором температури. У склянку наливали певну кількість дистильованої води і нагрівали її до заданої температури. Коли температура досягала потрібного значення, була додана проба титанового шлаку з содою і розпочиналося вилуговування. По закінченню процесу пульпу фільтрували у вимитому кеку визначали вміст контрольованих елементів.

2.3.2 Вплив різних параметрів на процес вилуговування

Вплив температури на процес вилуговування.

Дослідження впливу температури вилуговування на виділення ванадію, кремнію, хрому, натрію і алюмінію в розчині проводилися в діапазоні 30-90°C. Тривалість експерименту становила 20 хвилин, Т:Ж=1:5, розмір частинок 40-63 мкм.

На рисунку 18 показані криві залежності ступеня вилуговування контролюємих елементів в розчин, із рисунку видно, що найбільш повно переходить в розчин ванадій і хром при 50°C ступінь вилуговування становить 97%, а для хрому 86,5%, що пояснюється хорошою розчинністю ванадату і хромату натрію.

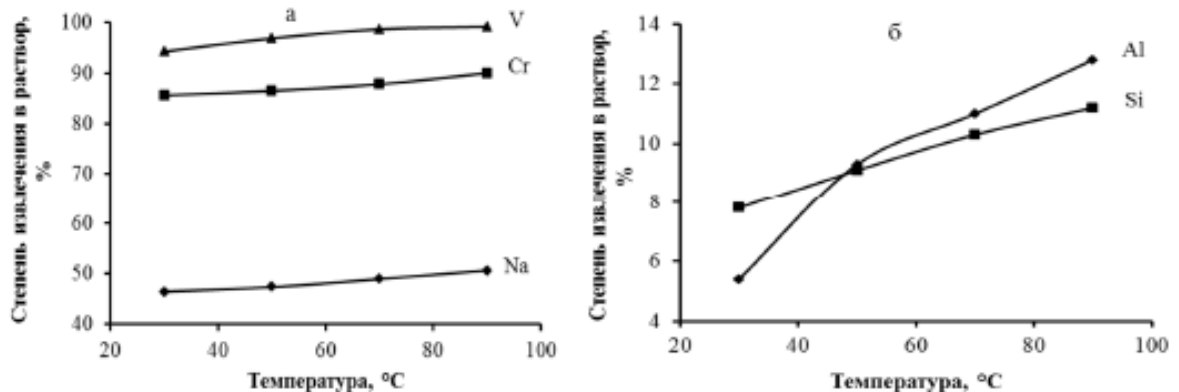


Рисунок 18 – Вплив температури вилуговування на відновлення ванадію, хрому, натрію, алюмінію і кремнію в розчині титанового шлакового агломерату з содою.

Низька ступінь вилуговування натрію обумовлена тим, що значна його кількість зв'язується в нерозчинні сполуки при значенні рН одержуваних розчинів, рівному 9-11 – силікати, алюмінати, ферит (табл. 2.11). За даними рентгенофазового аналізу, агломерат містить 15% карбонату натрію, який майже повністю переходить у розчин при вилуговуванні води при 30°C. Ступінь вилуговування алюмінію і кремнію не перевищує 12,8% і 11,2% відповідно навіть при 90°C, що обумовлено низькою реакційною здатністю їх сполук (рисунок 11, б).

Манганат натрію Na_2MnO_4 , що утворюється при спіканні та в результаті вилуговування гідролізується до нерозчинного діоксиду марганцю MnO_2 [73].

У таблицях 2.12, 2.13 показаний склад промивного шламу, одержуваного при різних температурах і зміні вмісту контрольованих компонентів в порівнянні з вихідним спеком видно, що підвищення температури вилуговування вище 50°C не викликає значного збільшення ступеня виносу ванадію, хрому, натрію, алюмінію і кремнію. Таким чином, експериментально встановлено, що оптимальна температура вилуговування спеку титанового шлаку з содою становить 50°C.

Таблиця 2.11 – Вплив температури водного вилуговування спеку титанового шлаку з содою на фазовий склад осадів

Компоненти	Формула	Вихідний	Температура, °C			
			30	50	70	90
Титанати натрія	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
Алюмосилікати натрія-магнія	$\text{Na}_{1.7}\text{Mg}_{0.8}\text{Al}_{0.1}\text{Si}_1\text{O}_4$	17,1	12,5	9,6	9,0	8,0
Силікат натрія-магнія	$\text{Na}_{1.7}\text{Mg}_{0.8}\text{Al}_{0.1}\text{Si}_{1.13}\text{O}_4$	10,0	8,6	7,2	6,1	5,1
Ферит натрія	$\text{Na}_{0.75}\text{FeO}_2$	5,3	3,0	2,6	2,4	2,3
Перовскит	CaTiO_3	2,7	3,1	3,4	3,5	3,7
Лизардит	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	2,3	5,0	7,8	8,7	9,4
Оксид кремнія	SiO_2	1,5	1,6	1,7	1,7	1,5
Оксид марганця	MnO_2	-	1,5	1,6	1,6	1,7
Алюмінат натрія	NaAlO_2	-	4,7	4,9	4,9	5,0
Піроп	$\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	-	3,0	3,5	3,8	4,1
Гематит	Fe_2O_3	-	1,3	1,4	1,5	1,7

Вплив тривалості процесу вилуговування.

Вплив тривалості вилуговування натрію, алюмінію, кремнію, хрому і ванадію з спеку титанового шлаку із содою вивчали в часовому інтервалі 5-60 хвилин при температурі 50°C, Т:Ж = 1:5, розмір частинок 40-63 мкм.

З рисунка 19 видно, що вилуговування ванадію і хрому вже на початковому етапі процесу досягає 94,7 і 87,2% відповідно, а через 20 хвилин ступінь вилуговування зросли до 96,334 і 89,8%, а збільшення подальшої тривалості водного вилуговування не має значного ефекту.

Таблиця 2.12 – Вплив температури водного вилуговування спеків титанового шлаку з содою на вміст компонентів у промитому осаді

Температура °С	Втрата ваги, %	Вміст компонентів у кеці, %							
		TiO ₂	Fe _{зар.}	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

Таблиця 2.13 – Вплив температури водного вилуговування специфікацій титанового шлаку з содою на зміну вмісту компонентів в макуху

Температура, °С	Зміна вмісту відносно початкового, %							
	TiO ₂	Fe _{зар.}	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MnO ₂	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₅
Початковий	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	+11,5	+11,5	+24,8	-85,0	-98,4
90	+25,8	+25,7	-35,1	+11,7	+11,7	+26,1	-87,2	-99,1

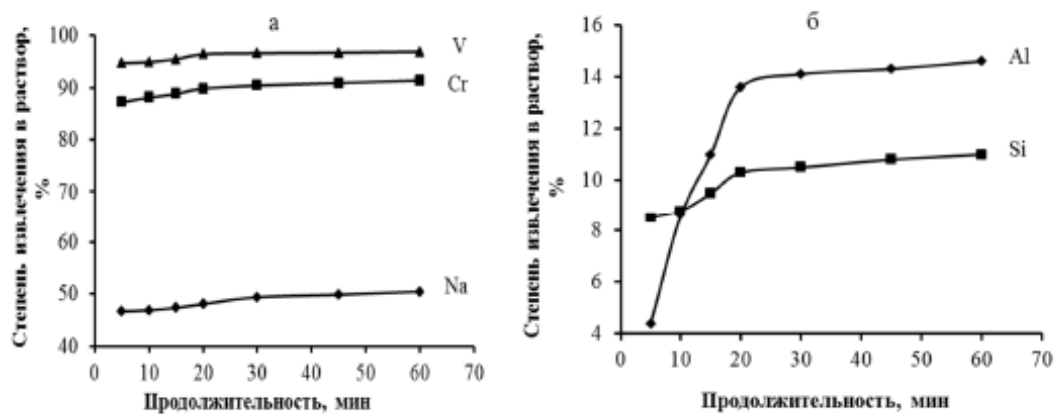


Рисунок 19 – Вплив тривалості вилуговування на відновлення ванадію, хрому, натрію, алюмінію і кремнію в розчині з титанового шлакового піску з содою

Поведінка натрію аналогічна – 46,7% переходить в розчин за 5 хвилин вилуговування, а 48,1% за 20 хвилин і практично не змінюється після цього.

Вилучення алюмінію і кремнію в розчині досягає високих значень в перші 20 хвилин вилуговування - 13,6 і 10,3% відповідно. Така низька ступінь вилуговування алюмінію і кремнію обумовлена тим, що при розчиненні соди в отриманому натрієво-лужному розчині починається розкладання натрієво-магнієвих алюмосилікатів і натрієво-магнієвого силікату, в той час як при досягненні рівноважних концентрацій утворюється і випадає в осад алюмінат натрію і піроп (табл. 2.14).

Аналіз даних таблиць 2.15 і 2.16 показав, що збільшення тривалості водного вилуговування понад 20 хвилин мало впливало на ефективність відновлення ванадію, хрому, натрію, алюмінію і кремнію в розчині.

Таблиця 2.15 – Вплив тривалості водного вилуговування спек титановий шлак з содою для вмісту компонентів в промитому шламі

Витримка	Втрата ваги, %	Вміст компонентів у кекі, %							
		TiO ₂	Fe _{зар.}	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	0,053
20	19,6	39,92	3,30	20,07	2,88	5,82	0,759	0,023	0,043
30	20,3	40,28	2,32	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

Таблиця 2.14 - Вплив тривалості вилугування агломераційної води на зміну фазового складу пирога

Компонент	Формула	Вміст, %							
		Вихідний*	5 хв	10 хв	15 хв	20 хв	30 хв	45 хв	60 хв
Титанат натрія	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
Алюмосилікат натрія-магнія	$\text{Na}_{1,74}\text{Mg}_{0,79}\text{Al}_{0,15}\text{Si}_{1,06}\text{O}_4$	17,1	14,4	11,8	9,9	9,3	9,0	8,7	8,1
Силікат натрія-магнія	$\text{Na}_{1,74}\text{Mg}_{0,087}\text{Al}_{0,1}\text{Si}_{1,13}\text{O}_4$	10,0	9,0	8,1	7,5	6,8	6,2	6,0	5,1
Ферит натрія	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	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
Лазардіт		2,3	5,3	6,2	7,0	7,7	8,8	9,4	9,6
Оксид кремнія	SiO_2	1,5	1,5	1,6	1,8	1,8	1,5	1,3	1,5
Оксид марганця	MnO	-	-	1,1	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8
Алюмінат натрія	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
*вміст карбонату натрія 15,5 %									

Таблиця 2.16 – Вплив тривалості водного вилуговування спец титановий шлак з содою для зміни вмісту компонентів в макуху

Тривалість, хв	Зміна вмісту відносно початкового, %							
	TiO ₂	Fe _{заг.}	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MnO ₂	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₅
Вихідний	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	+25,5	+25,3	-34,3	+7,8	+12,3	+25,8	-87,8
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

Результати рентгеноструктурного фазового аналізу підтверджують висновок про те, що перетворення фаз спека відбувається в основному в перші 20 хвилин водної обробки спека (табл. 2.14).

Таким чином, оптимальна тривалість вилуговування спеку титанового шлаку содою становить 20 хв.

Вплив співвідношення Т:Ж на процес вилуговування

Вивчено вплив співвідношення спека до води в інтервалі 1:4÷10, при 50°C, тривалістю 20 хв, розміром частинок 40-63 мкм.

З рисунка 20 видно, що зміна співвідношення твердої речовини і рідини мало впливає на винос ванадію в розчин, так як ванадат натрію добре розчиняється у воді і майже повністю вимивається зі спеку при Т:Ж = 1:5. Більш низька степінь вилучення хрому, порядку 10%, пов'язана з тим, що при спіканні титанового шлаку з содою з'єднання хрому не повністю перетворюється у водорозчинні хромати.

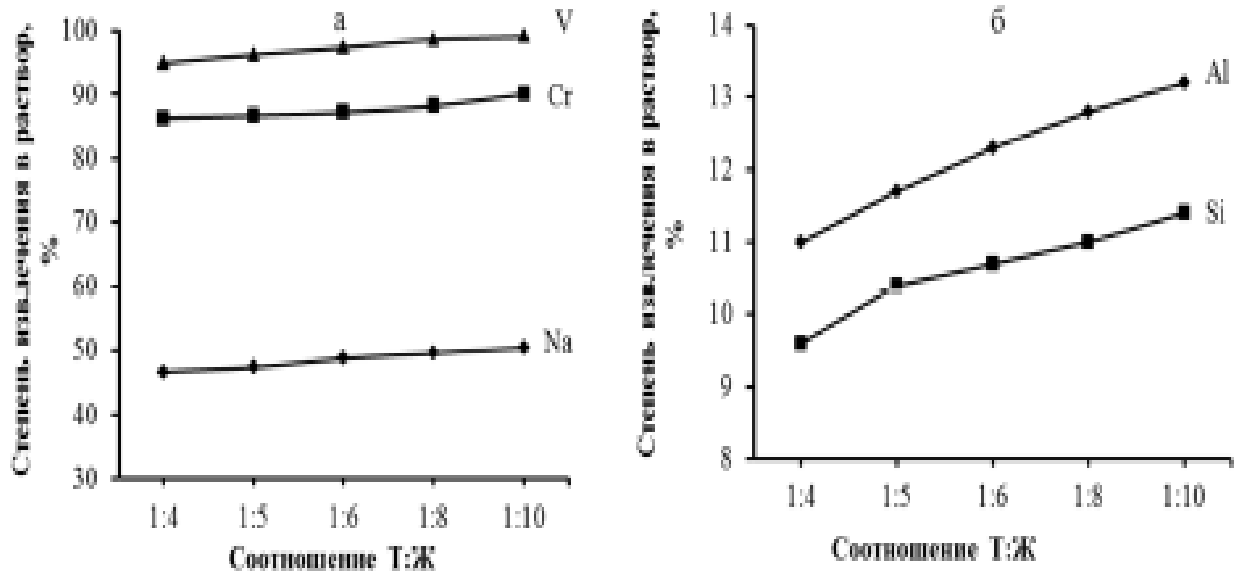


Рисунок 20 – Вплив співвідношення Т:Ф на відновлення ванадію, хрому, натрію, алюмінію та кремнію в розчині з титанового шлакового піску з содою

Ступінь вилучення натрію, алюмінію і кремнію збільшується при підвищенні об'єму вилуговуються води на 2-4%. У таблицях 2.17 і 2.18 показаний склад одержуваних кеків і зміна вмісту компонентів по відношенню до початкового спеку титанового шлаку з карбонатом натрію.

Таблиця 2.17 – Вплив співвідношення Т:Ж водного вилуговування спеку титанового шлаку на вміст компонентів у промитому осаді

Т:Ж	Втрата ваги, %	Вміст компонентів в кекі, %							
		TiO ₂	Fe _{заг.}	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

Таблиця 2.18 – Вплив співвідношення Т:Ж водного вилуговування спеку титанового шлаку з содою на зміну вмісту компонентів в кеці.

Т:Ж	Зміна вмісту відносно вихідного, %							
	TiO ₂	Fe _{зар.}	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MnO ₂	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₅
Вихідний	32,1	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

З даних таблиць 2.17, 2.18 випливає, що при співвідношенні Т:Ж = 1:5 збільшення вмісту алюмінію і кремнію в промитому осаді мінімальне.

Слід зазначити, що при збільшенні співвідношення Т:Ж більш ніж в 1:5 збільшується частка піропу, алюмінату натрію, оксиду марганцю (табл. 19), які добре розчиняються в кислотах і можуть чинити негативний вплив на чистоту діоксиду титану при подальшій переробці промитого кеку.

Таким чином, дослідження впливу співвідношення твердої речовини до рідини на ефективність процесу вилуговування спеку титанового шлаку з содою показало, що співвідношення Т:Ж = 1:5 є оптимальним.

Вплив розміру частинок зразка на процес вилуговування.

Вплив розміру частинок спеку титанового шлаку з содою на ступінь вилуговування натрію, ванадію, хрому, алюмінію і кремнію проводилося в діапазоні від -40 до +160 мкм, при температурі 50°C, співвідношенні Т:Ж = 1:5 і тривалості процесу 20 хвилин [69, с.39].

На рисунку 21 показані залежності ступеня водного вилуговування контролюючих компонентів з спеку, з чого видно, що ступінь вилуговування ванадію і хрому мало залежить від розміру частинок зразка.

Вилуговування натрію з частинок спеку розміром +160 мкм становить 36,7%, при зменшенні розміру до 71 мкм воно збільшується до 44,5%. Подальше зменшення розмірів частинок спеку не робить помітного впливу на

перехід натрію в розчин. Як уже зазначалося, така поведінка ванадію, хрому і натрію пов'язано з хорошою розчинністю їх з'єднань.

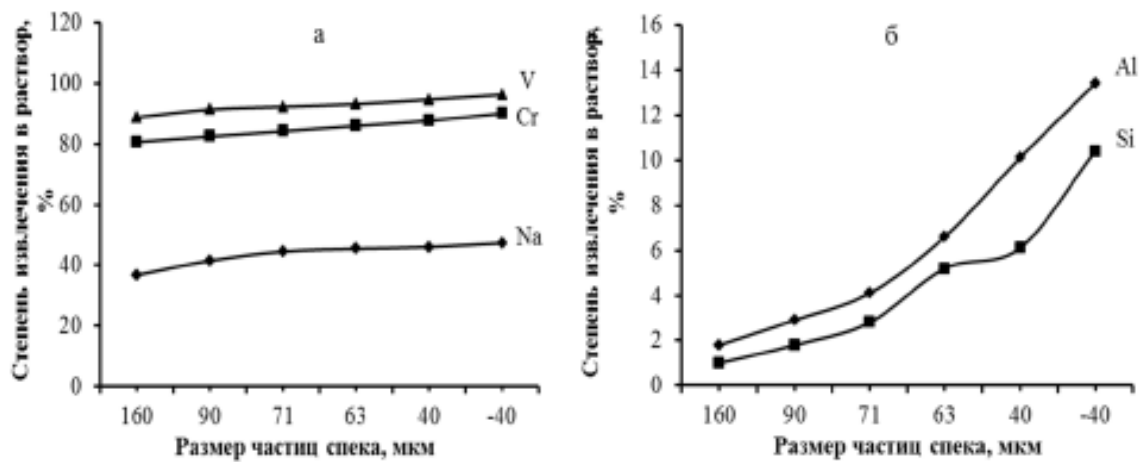


Рисунок 21 – Вплив розміру частинок плями на відновлення ванадію, хрому, натрію, алюмінію і кремнію в розчині з титанового шлакового шлаку з содовим агломератом

У той же час розмір частинок зразка спека має значний вплив на вимивання алюмінію і кремнію. При вилуговуванні більш очищеного зразка швидкість вилуговування як алюмінію, так і кремнію різко зростає. Аналіз результатів дослідів, наведений в таблицях 2.20-2.22, показав, що зміна вмісту контрольованих компонентів в промивному шламі, фазового складу коржів найбільш задовільно при водному вилуговуванні спеку з розміром частинок 40-63 мкм. Слід зазначити, що зберігається високий ступінь вилуговування ванадію і хрому.

Таблиця 2.19 – Вплив співвідношення Т:Ж водного вилугування спеку на зміну фазового складу кека

Компонент	Формула	Вміст фази, %					
		Вихідний*	Розмір частинок, мкм				
			1:4	1:5	1:6	1:8	1:10
Титанат натрія	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
Алюмосилікат натрія-магнія	$\text{Na}_{1,74}\text{Mg}_{0,79}$ $\text{Al}_{0,15}\text{Si}_{1,06}\text{O}_4$	17,1	13,7	11,6	9,9	9,1	7,9
Силікат натрія-магнія	$\text{Na}_{1,74}\text{Mg}_{0,087}\text{Al}_{0,1}$ $\text{Si}_{1,13}\text{O}_4$	10,0	8,9	7,9	7,3	6,0	5,0
Ферит натрія	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	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
Лазардіт		2,3	5,2	6,3	7,5	8,6	9,5
Оксид кремнія	SiO_2	1,5	1,6	1,7	1,7	1,7	1,6
Оксид марганця	MnO	-	1,2	1,3	1,4	1,6	1,7
Алюмінат натрія	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
*вміст карбонату натрія 15,5 %							

Таблиця 2.20 – Вплив розміру частинок при водному вилуговуванні спец титановий шлак з содою для вмісту компонентів в промитому шламі

Розмір частин, мкм	Втрати ваги, %	Вміст компонентів в кеці, %							
		TiO ₂	Fe _{заг.}	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	0,013
+90	17,0	38,7	3,19	21,9	3,12	6,17	0,732	0,045	0,0099
+71	17,6	38,8	3,2	20,84	3,05	6,13	0,737	0,036	0,079
+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

Таблиця 2.21 – Вплив розміру частинок при водному вилуговуванні спевків титанового шлаку з содою на зміну вмісту компонентів в кеке

Розмір частин спека, мкм	Зміна вмісту відносно початкового, %							
	TiO ₂	Fe _{заг.}	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MnO ₂	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₅
Початковий	32,1	2,65	30,06	2,68	5,22	0,608	0,18	0,096
+160	+20,2	20	-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	-82,2	-93,5
-40	+23,7	+23,4	-32,7	+6,3	+10,7	+23,3	-85,5	-95,4

Так, експериментально встановлені оптимальні умови водного вилуговування спеку титанового шлаку з содою: температура 50°C, тривалість 20 хв, співвідношення Т:Ж = 1:5, розмір частинок 44-63 мкм.

У цих умовах в розчин вилуговують ванадій 96,2, хром 86,7, натрій 47,4, алюміній 11,7 і кремній 10,4%.

2.4 Очистка маточних розчинів водного вилуговування спевків хрому і ванадію

У літературі наводиться метод [74] очищення лужного розчину з рН 12,5, що містить 360 мг/дм³ хрому. Для видалення хрому розчин нейтралізували розчином азотної кислоти до рН 6,5 і обробили сульфатом заліза (II). Недоліком цього методу є те, що при малій витраті залізного купоросу утворюються колоїдні розчини, а при великому - незатребувані осадки гідроксиду заліза з домішкою хрому. Крім того, для здійснення осадження, згущення пульпи випадання і її фільтрації потрібне спеціальне обладнання та хімікати, які не завжди є можливість переробити.

У даній роботі запропонований сорбційний метод очищення содових розчинів з екстракцією ванадію і хрому. Сорбційні методи вилучення металів з розчинів є найбільш перспективними, оскільки вони високопродуктивні, прості в приладобудуванні, дозволяють організовувати замкнуті технологічні цикли.

Сорбція здійснюється як з відфільтрованого розчину, так і з пульпи. У разі сорбції з пульпи може бути усунена витратна операція відділення твердої фази від рідкої. Відділення насиченого сорбенту і пульпи здійснюється шляхом просіювання на ситі.

У разі сорбції із пульпи велике значення має термін служби смоли, який залежить від ряду факторів, як хімічних, так і фізичних.

Таблиця 2.22 – Вплив розміру частинок спекуу при водному вилугуванні на зміну фазового складу кека

Компонент	Формула	Вихідний*	Вміст фази, %					
			Розмір частин, мкм					
			+160	+90	+71	+63	+40	-40
Титанат натрія	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
Алюмосилікат натрія-магнія	$\text{Na}_{1,74}\text{Mg}_{0,79}\text{Al}_{0,15}\text{Si}_{1,06}\text{O}_4$	17,1	16,6	15,9	14,8	13,6	11,5	9,6
Силікат натрія-магнія	$\text{Na}_{1,74}\text{Mg}_{0,087}\text{Al}_{0,1}\text{Si}_{1,13}\text{O}_4$	10,0	9,8	9,5	9,2	8,8	7,9	7,0
Ферит натрія	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	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
Лазардіт		2,3	3,4	3,7	4,5	5,2	6,5	7,6
Оксид кремнія	SiO_2	1,5	1,5	1,5	1,5	1,6	1,6	1,7
Оксид марганця	MnO	-	1,0	1,0	1,1	1,2	1,3	1,5
Алюмінат натрія	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
*вміст карбонату натрія 15,5 %								

Основною причиною втрати смоли в процесі «смола в пульпі» є механічна несправність, особливо якщо механічні навантаження поєднуються з осмотичним ударом.

При вилуговуванні спеку титанового шлаку з содою в оптимальних умовах отримана пульпа містить тверду фазу в кількості 200 г/дм^3 , основу якої складають силікати: алюмосилікат натрію-магнію; силікат натрій-магній; оксид кремнію. Це призведе до великих втрат сорбенту в пульповому процесі. У зв'язку з цим необхідна операція фільтрації вилуговування пульпи.

Розчин соди, отриманий після вилуговування спеку титанового шлаку з содою в оптимальних умовах, що міститься, мг/дм^3 : Na_2O 2850; SiO_2 1085; Al_2O_3 627,1; Cr_2O_3 312,2; V_2O_5 185,1, рН 11,5.

2.4.1 Методика проведення експерименту

Попередніми дослідженнями сорбційної екстракції ванадію і хрому з содового розчину з рН 11,0-11,5 встановлено, що рівновага настає протягом 360-400 хв при температурі 25°C . Сорбцію металів проводили при температурі $25 \pm 1^\circ\text{C}$ в статичних умовах при співвідношенні тверда-рідка фази 2,5:50 протягом 400 хвилин і подальшим поділом фаз шляхом фільтрації. Ефективність сорбційного вилучення металів оцінювали за питомою ємністю і ступенем сорбції. Відомо, що ванадій і хром в розчині знаходяться в аніонній формі, тому для їх вилучення використовують різні аніонообмінні смоли. Для сорбції ванадію і хрому використовувалися високоосновні аніоніти АВ-16Г, Пуrolіт Д-0860, Пуrolіт Д-0600 і слабоосновний аніоніт Пуrolіт А-100. Підготовка іонітів проводилася по ДСТУ 10896-78. Всі вивчені іоніти перед експериментами були перетворені в хлоридну форму. Результати досліджень показали можливість використання сорбційного методу для вилучення ванадію і хрому з содових розчинів (табл. 23).

Аналіз сорбційних даних на слабоосновний аніоніт Пуrolіт А-100 показав, що швидкість відновлення хрому на іонообмін у 8-9 разів перевищує швидкість відновлення ванадію, тоді як концентрація алюмінію та кремнію

низька. Не виключено, що при підборі оптимального режиму сорбції питома ємність хрому аніоніту Purolite A-100 може бути збільшена, що сприятиме відділенню хрому від ванадію.

Таблиця 2.23 – Результати сорбції з содових розчинів вилуговування спека титанового шлаку з содою

Назва	Компонент			
	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂
Початковий розчин, мг/дм ³	185,1	312,2	627,1	1085
Сорбція на А-100				
Маточний розчин сорбції, мг/дм ³	172,7	362,7	527,4	816,3
Питома ємність іоніта, мг/г	0,25	3,72	1,05	5,37
Сорбція на D-0860				
Маточний розчин сорбції, мг/дм ³	0,37	4,05	440,8	495,8
Питома ємність іоніта, мг/г	3,69	6,15	3,72	11,77
Сорбція на D-0600				
Маточний розчин сорбції, мг/дм ³	0,37	0,3	430,8	555,55
Питома ємність іоніта, мг/г	3,69	6,22	3,93	10,59
Сорбція на АВ-16Г				
Маточний розчин сорбції, мг/дм ³	42,6	153	3,8	717,2
Питома ємність іоніта, мг/г	0,78	3,81	12,46	7,36

Результати сорбційного очищення содових розчинів з високоосновним аніонітом АВ-16Г показали, що питома ємність хрому значно перевищує питому ємність іоніта по ванадію, але в той же час, в першу чергу, сорбується алюміній практично повністю. Встановлено, що в цих умовах максимальний ступінь екстракції ванадію та хрому на іонітах досягався на високоосновних аніонітах Пуrolіт Д-0860, Пуrolіт Д-0600 і становив 98,7-99,9%. При цьому була відзначена невелика різниця в ступені поглинання алюмінію і кремнію.

РОЗДІЛ 3

РОЗРОБЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ТА ЕКОНОМІЧНА ОЦІНКА ВИРОБНИЦТВА ПІГМЕНТНОГО ДІОКСИДУ ТИТАНУ З НИЗЬКОТИТАНОВИХ ШЛАКІВ

3.1. Технологічна схема комплексної переробки титаномагнетитового концентрату з отриманням пігменту діоксиду титану

Отримані результати проведених нами досліджень дають змогу розробити технологічну схему комплексної переробки титаномагнетитового концентрату Кропивенського родовища (рисунок 3.1).

Рисунок 3.1 – Технологічна схема виробництва діоксиду титану з некондиційні шлаки з низьким вмістом титану

Запропонована схема надає змогу залучати новий, раніше не використовуваний вид титановмісної сировини для отримання пігментного діоксиду титану. Саме використання печі прямого відновлення з обертовим подом дозволяє створити умови для формування гранул заліза за рахунок виникнення дифузії, аутогезії та поверхневого натягу, що приводить до коалесценції металевих гранул заліза (гранульований чавун, який містить 92-96,5 % заліза, 3,4-3,7 % вуглецю, 0,5 % ванадію) і його відокремлення від титановмісного шлаку (титановий шлак, що містить 50-55 % діоксиду титана і 7,4-8,4 %).

Після отриманого титанового шлаку технологія передбачає проведення наступних операцій: спікання низькотитанового шлаку з кальцинованою содою; водне вилуговування спеку з метою відділення утворившихся водорозчинних домішок; вилуговування соляною кислотою проміжних продуктів титану з метою видалення марганцю, натрію, частково кремнію і заліза; очищення від кремнію і залишкових домішок; промивання гідратованого оксиду титану; сушка і прожарювання.

Відзначимо, що товарний вихід діоксиду титану може становить 95,0 % від вмісту в титановому шлаку. Для отримання 1 т промислового діоксиду титану, який містить 997,0 кг TiO_2 , необхідно було ввести $997:0,95 = 1049,4$ кг TiO_2 зі шлаком (0,95 - товарний вихід TiO_2 , частки од. Д.). Отже, втрати становлять $5,0\%:1049,4 - 997 = 52,4$ кг. Аналогічно розрахункові втрати TiO_2 за операціями наведені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Втрати TiO_2

Технологічні операції	%	%
Спікання	4,6	48,3
Водне вилуговування	0,1	1,0
Кислотне вилуговування	0,1	1,1
Очистка від кремнію і заліза	0,1	1,0
Прокалка	0,1	1,0
Всього	5	52,4

3.2 Техніко-економічна оцінка виробництва діоксиду титану

Так як попит на титан в світі постійно зростає, визначення найбільш привабливого з точки зору економічної ефективності способу виробництва титановмісної сировини є доцільним. Очікувана оцінка техніко-економічних показників виробництва діоксиду титану з некондиційних титанових шлаків, отриманих при переробці титаномagnetитового концентрату повинна довести економічну доцільність наших пропозицій.

За результатами попередніх досліджень та з урахуванням ринкової потреби в даному продукту, вважаємо за можливе всі розрахунки співвідносити на обсяг виробництва 25 тис. т діоксину титану за рік.

Діапазон цін на пігментний діоксин титану в світі коливається в межах від 80 до 250 грн./кг і залежить від багатьох факторів – від країни виробника, від митного збору, від технології виготовлення, від вартості всіх необхідних складових ресурсів у процесі виробництва. При врахуванні сучасних цін на діоксин титану, дохід від продажу річного обсягу (25 тис. т/рік), який визначали за формулою

$$D = C \times Q, \text{ грн.}$$

коливатиметься в межах

$$D_{\min} = 80 \times 25000 = 2000 \text{ млн. грн.}$$

$$D_{\max} = 250 \times 25000 = 6250 \text{ млн. грн.}$$

При виробництві діоксину титану з некондиційних шлаків використовуються ресурси, вартість від використання яких враховували при визначенні витрат. Це наступні ресурси: сировина і матеріали, основне та допоміжне технологічне устаткування та працівники.

Необхідно зазначити, що витрати на сировину і матеріали в собівартості виробництва 1 т займають найбільшу частку. Визначали вартість їх використання у відповідності з нормами витрачання (в нат. од./т). Результати розрахунку вартості матеріалів відображено в табл. 3.2.

Таблиця 3.2 – Результати розрахунку вартості матеріальних ресурсів для отримання діоксину титану з некондиційних титанових шлаків

Матеріали	Норма використання на 1т	Ціна, грн./од	Витрати, грн./т
Титановий шлак, т	1,68	3100	5208
Електроенергія, кВт-год	3500	8,5	29750
Сода, т	2,0	7487	14974
Соляна кислота, т	5,0	3078	15390
Вода, м ³	5	40,0	200
Всього			65522

При розрахованій вартості матеріальних ресурсів на рівні 65522 грн./т для отримання річних 25 тис. т діоксину титану, загальна вартість визначатиметься за формулою

$$V_M = \overline{V_{IT}} \times Q, \text{ грн.} \quad (\text{A.2})$$

і величина становитиме

$$V_M = 65522 \times 25000 = 1638,05 \text{ млн. грн.}$$

Стосовні витрат на виробництво діоксину титану на утримання працівників, їх величина зазвичай залежить від кількості працівників та рівня їх заробітної плати (табл. 3.3). Величина амортизаційних відрахувань визначається видами основного та допоміжного обладнання, їх кількістю та вартістю кожної одиниці (табл. 3.4). Також ці витрати, що відносяться на виробництво річного обсягу діоксину титану залежать від режиму роботи підприємства.

Відомо, що ефективний час роботи технологічного обладнання для достатнього рівня рентабельності його використання повинен становити хоча

б 70% режимного часу. Режимний час визначається кількістю робочих днів та тривалістю зміни – і це 100% можливого часу використання. Ефективний час роботи менший режимного на тривалість проведення ремонтів обладнання або його простоїв з різних причин. При оптимальному рівні коефіцієнту використання обладнання ($KBO = 70\%$) ефективний час може становити 10 місяців з 12 за рік.

Таблиця 3.3 – Порядок розрахунку витрат на оплату праці за рік

Професія	Кількість працівників, осіб	Заробітна плата, грн./міс	Всього, тис. грн.
Апаратник	8	22000	2112
Робочий печі	4	22000	1056
Майстер дільниці	2	25000	600
Начальник дільниці	2	31000	744
Всього			4512

Кожне підприємство крім виплати заробітної плати своїм працівникам, сплачує до бюджету соціальні відрахування у розмірі 22% на фонд заробітної плати

$$B_{соц} = 4512 \times 0,22 = 992,64 \text{ тис. грн.}$$

Тоді загальна величина витрат на оплату праці з обов'язковими відрахуваннями

$$B_{опл} = 4512 + 992,64 = 5504,64 \text{ тис. грн.}$$

Так як амортизація визначається вартістю основних засобів враховували ринкову їх вартість, які по суті є коштами на створення техніко-технологічної

бази і величиною капітальних витрат на впровадження технології. За експертними висновками ця величина може становити біля 3100 млн. грн.

Таблиця 3.4 – Рівні нарахованої амортизації та інших витрат за рік

Витрати	Норма нарахування, %	Сума, тис. грн.
Амортизаційні відрахування	25% від вартості КВ	775000
Цехові та транспортні витрати	8% від АВ	62000
Всього		837000

До собівартості одиниці продукції включають питомі величини, які за статтею амортизації будуть дорівнювати

$$B_{AB} = \frac{775000}{25} = 31000 \text{ грн./т,}$$

а відповідно питомі витрати цехові та транспортні

$$B_{\text{інш}} = \frac{62000}{25} = 2480 \text{ грн./т.}$$

Формуємо собівартість 1т виготовлення діоксиду титану (табл. 3.5).

Таблиця 3.5 – Собівартість виготовлення діоксиду титану з некондиційних титанових шлаків

Витрати	Витрати	
	На 1 т, грн./т	На річний обсяг випуску, тис. грн.
На матеріали та енергоносії	65522	1638050
На оплату праці	220,19	5504,64
Амортизаційні відрахування	31000	775000
Цехові та транспортні	2480	62000
Всього	99222,19	2480554,64

Прибуток від реалізації діоксину титану виготовлено з некондиційних титанових шлаків розраховували за формуло

$$P = D - C, \text{ грн.} \quad (\text{A.3})$$

При мінімально і максимально можливій ціні і визначеному рівні собівартості продукту на рівні 99222,19 грн./т прибуток відповідно може складати

$$P_{\min} = 2000 - 2480,56 = -480,56 \text{ млн. грн.}$$

$$P_{\max} = 6250 - 2480,56 = 3769,44 \text{ млн. грн.}$$

Тобто бачимо, що при реалізації діоксину титану за мінімальною ціною підприємство може отримати збитки на рівні 480,56 млн. грн. Також дуже маловірогідна реалізація за максимальною ціною. Тому нами прийнято рішення про розрахунок прибутку за середньою ціною

$$C_{\text{сер}} = \frac{80 + 250}{2} = 165 \text{ грн./кг.}$$

При середній ціні рівень доходу складатиме

$$D_{\text{сер}} = 165 \times 25000 = 4125 \text{ млн. грн.}$$

Тоді середньогалузевий рівень прибутку буде

$$P_{\text{сер}} = 4125 - 2480,56 = 1644,44 \text{ млн. грн.,}$$

а рентабельність

$$R_{сер} = \frac{1644,44}{2480,56} \times 100 = 66,3 \%$$

Таблиця 3.6 – Порівняння техніко-економічних показників

Показник	Величини за технологіями		Відхилення	
	традиційною	запропонованою	Абсолютне, нат. од.	відносна, %
Виробниче завдання по виготовленню продукту, тис. т	25		-	-
Собівартість, грн./т	102300,15	99222,19	-3077,96	-3,0
Собівартість виготовлення річного обсягу продукту, млн. грн.	2557,50	2480,56	-76,94	-3,0
Середня ціна, грн./кг	165		-	-
Доход, млн. грн.	4125,0		-	-
Прибуток, млн. грн.	1567,50	1644,44	+76,94	+4,9
Рентабельність, %	61,3	66,3	+5,0	+8,2

Всі розраховані показники відображені в табл. 3.6, де відображено порівняння показників виготовлення діоксиду титану за традиційною технологією та з використанням некондиційних шлаків.

ВИСНОВКИ

1. Фізико-хімічні дослідження фазових перетворень компонентів некондиційного низькотитанового шлаку при випалюванні з содою з хімічне відділення діоксиду титану від оксидів заліза, кремнію і

Інші домішки дозволили встановити оптимальні умови для утворення реакційноздатних титанатів натрію: співвідношення шлак:сода = 1:1,05; температура спікання 900°C; тривалість процесу – 60 хвилин; Розмір шлаку становить 40 мкм.

2. Експериментально встановлені оптимальні умови водного вилуговування агломерату титанового шлаку з содою: температура 50°C, тривалість 20 хвилин, співвідношення Т:Ф = 1:5, розмір частинок 44-63 мкм. У цих умовах в розчин вимиваються ванадій 96,2, хром 86,7, натрій 47,4, алюміній 11,7 і кремній 10,4%.

3. Дослідженнями встановлено, що високоосновні аніоніти можуть бути ефективно використані для очищення содових розчинів водного вилуговування специфікацій титанового шлаку содою від домішок

Д-0860, Пуrolіт Д-0600. Показана можливість селективної сорбції хрому з содових розчинів на слабоосновному аніоніті Пуrolіт А-100.

4. При визначенні витрат на виробництво діоксиду титану з некондиційних шлаків враховували кількість і вартість ресурсів, які необхідні для отримання продукту з характеристиками якості, що задовольняють вимоги ринку. Отримали величину собівартості виготовлення діоксиду титану 99222,19 грн./т, що в порівнянні з традиційною технологією менше на 3%.

5. При виробництві діоксиду титану в кількості 25 тис. т за рік за запропонованою технологією можна отримати при сталій середній ціні на продукт 165 грн./кг збільшення прибутку на 76,94 млн. грн., що забезпечить приріст рентабельності виробництва на 5%.