

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
профессионального образования
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»



ОБЗОР СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ ДИОКСИДА ТИТАНА

Смороков Андрей Аркадьевич

(Томский политехнический университет, г. Томск, wolfraum@yandex.ru)

Действительный член РАЕН и АИН им. А.М. Прохорова,

д.т.н., Дмитриев Андрей Николаевич

(Институт Metallургии УрО РАН, г. Екатеринбург)

к.т.н., Кантаев Александр Сергеевич

(Томский политехнический университет, г. Томск)

Томск 2020

Мировое производство диоксида титана

Таблица 1. Основные производители пигментного TiO_2 в 2019 году.

№ п/п	Государство	Производство, тонн
1	Китай	3 250 000
2	США	1 370 000
3	Германия	472 000
4	Великобритания	315 000
5	Япония	314 000
6	Мексика	300 000
7	Австралия	260 000
8	Саудовская Аравия	210 000



Рисунок 1. Объем мирового производства пигментного диоксида титана



Рисунок 2. Основные месторождения титана в РФ

- Объем производства пигментного диоксида титана в мире в 2019 году составил **7,66 миллионов тонн**.
- Цена пигментного TiO_2 (CFR, порты Азии) – **2787,5 \$ за тонну** (на 2018 год).
- Цена пигментного TiO_2 (CIF, порты США) – **3150 \$ за тонну** (на 2018 год).
- Объем импорта пигментного TiO_2 в РФ (на 2018 год) – **35,2 тысяч тонн**.
- Промышленные способы получения диоксида титана обладают существенными ограничениями при переработке имеющегося в РФ и мире титаносодержащего сырья.

Сернокислотный способ получения TiO_2



В России метод реализован на предприятии в городе Армянск (республика Крым).

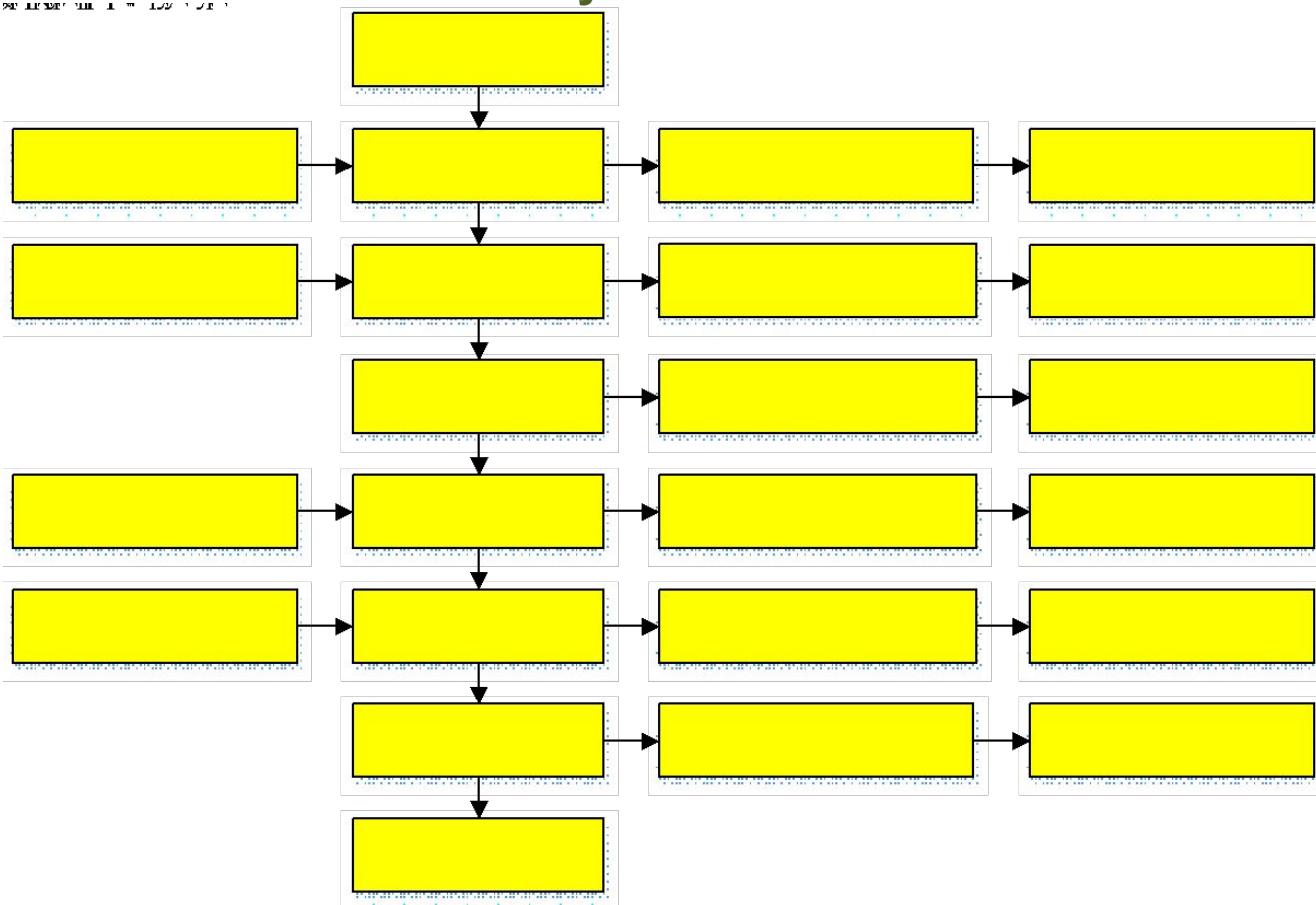


Рисунок 3 – Принципиальная схема сернокислотного способа получения TiO_2

Недостатки сернокислотного способа

1. Снижение эффективности выщелачивания титана при увеличении доли $Fe(III)$ над $Fe(II)$ в исходном сырье (высокая степень лейкоксенизации).
2. Образование большого количества отходов, в частности гидролизной кислоты, регенерация которой несет ряд экологических рисков (наличие кислотоотстойников, являющихся потенциальным источником экологических проблем в прилегающем районе).

Хлорный способ получения TiO_2



В России метод некоторое время использовался на производстве в городе Березники (Пермский край).

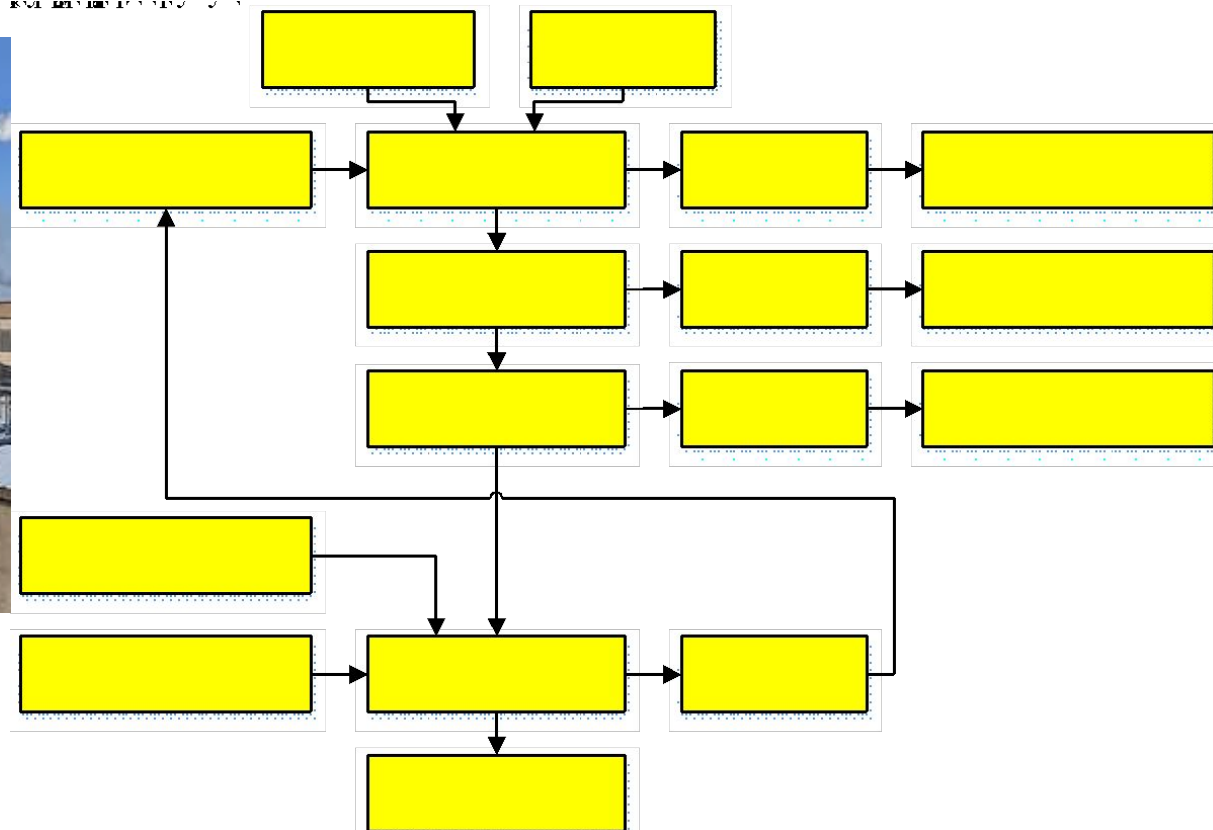


Рисунок 4. Принципиальная схема хлорного способа получения TiO_2

Недостатки хлорного способа

1. Высокие требования к содержанию примесей (кальция, магния, кремния), а также самого TiO_2 в сырье (не менее 80 %), что приводит к высокой стоимости сырья на рынке в сравнении с ильменитом.
2. Работа с газообразными отравляющими веществами ($TiCl_4$, $SiCl_4$, $COCl_2$, Cl_2) при высоких температурах (более $600\text{ }^{\circ}C$) с вытекающими последствиями.

CTL-метод получения TiO_2



Метод находится на стадии организации опытного производства. Разработан и реализуется в Северной Америке (Канада).

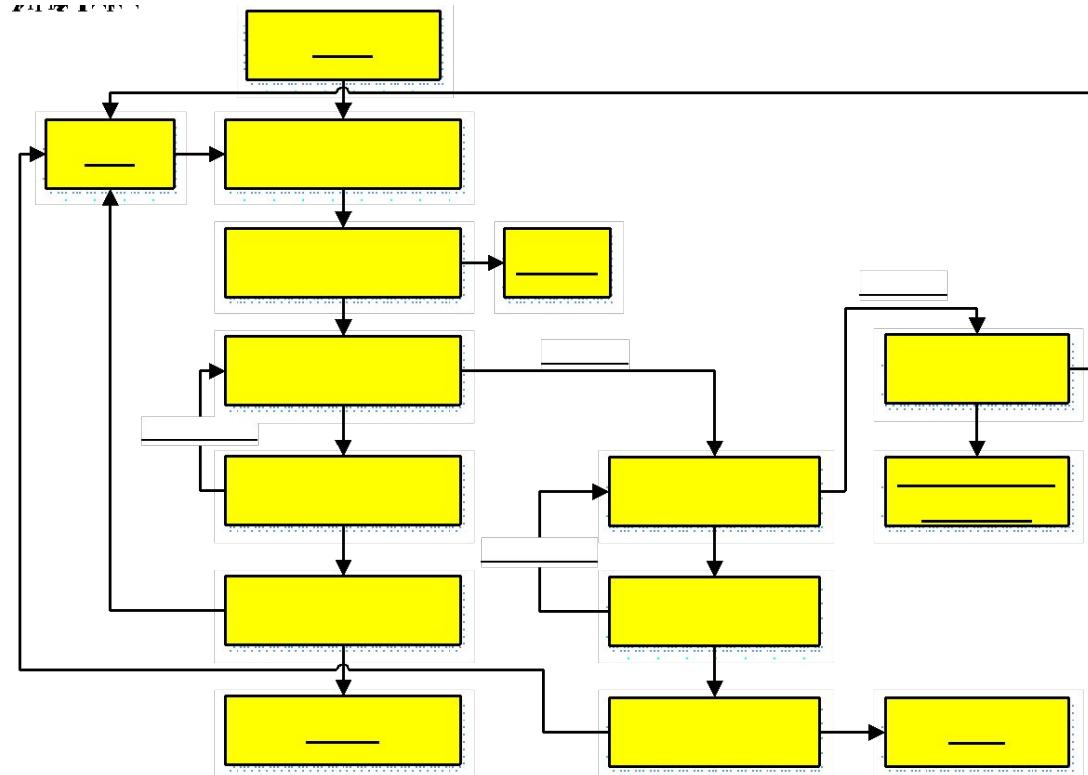


Рисунок 5. Принципиальная схема CTL-метода получения TiO_2

Недостатки CTL-метода

1. Необходимость организации экстракционных переделов, использующих взрыво- и пожароопасные реагенты (керосин и др.).
2. Необходимость организации особотонкого помола сырья (-40 мкм, 95%).
3. Необходимость использования оборудования, устойчивого в среде соляной кислоты в смеси с хлоридом магния.

Фтораммонийный способ получения TiO_2

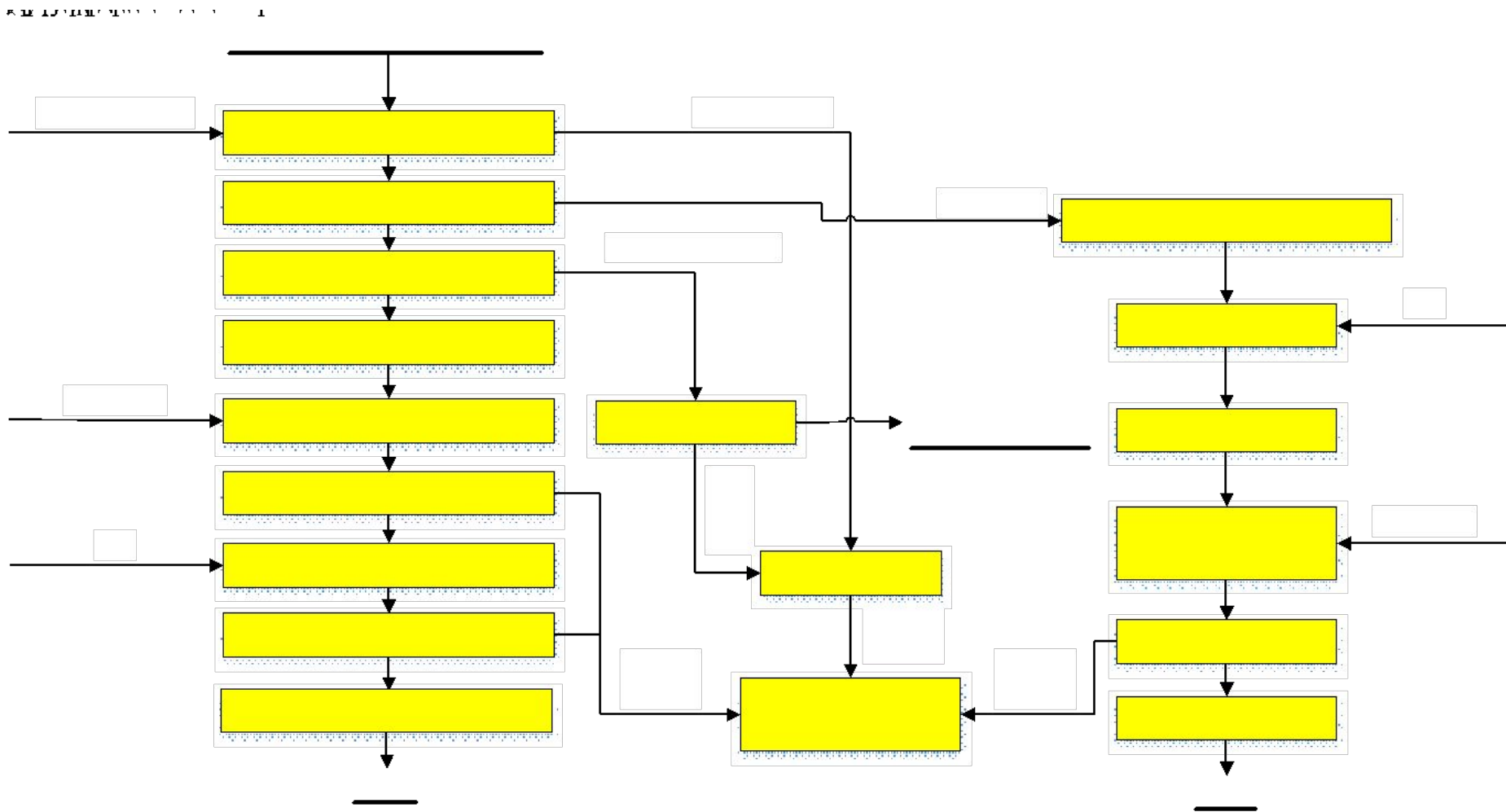


Рисунок 6. Принципиальная схема сухой схемы фтораммонийного способа получения TiO_2

Достоинства сухого фтораммонийного метода

1. Метод применим для ильменитовых концентратов различной степени лейкоксенизации, а также сырья с высоким содержанием кремния.
2. Регенерация реагента достаточно проста в сравнении с хлорной схемой.

Фтораммонийный способ получения TiO_2

Существенным недостатком сухого фтораммонийного способа является проведение сублимационной очистки титана при высоких температурах (свыше $500\text{ }^{\circ}\text{C}$), что приводит к интенсификации коррозии оборудования.

В качестве альтернативного способа предлагается проведение очистки титана от примесей в растворе гидродифторида аммония. В качестве сырья был использован титановый шлак Запорожского титаномагниевого комбината, тем самым показать возможность переработки титановых шлаков фтораммонийным способом.

По результатам рентгенофазового анализа установлено присутствие структур, отвечающих составу псевдобрукита, армколита, кварца, кристобалита. Элементный состав в пересчете на оксиды приведен в таблице 2.

Таблица 2 – Химический состав титанового шлака

Вещество	TiO_2	FeO	Al_2O_3	SiO_2	MnO	П.п.п.
Содержание, % масс.	84,89	7,77	2,27	1,66	1,25	2,27



Рисунок 7. Титановый шлак

Фтораммонийный способ получения TiO_2

Гидродифторид аммония (NH_4HF_2) – это кислая аммонийная соль фтороводородной кислоты, представляющая собой твердое вещество с температурой плавления $126\text{ }^\circ\text{C}$. Свыше при $238\text{ }^\circ\text{C}$ разлагается с образованием аммиака и фтороводорода. Охлаждение данной газовой смеси ниже $238\text{ }^\circ\text{C}$ вновь приводит к образованию NH_4HF_2 . При избытке NH_3 в системе образует NH_4F .

Расплавленный гидродифторид аммония обладает большей реакционной способностью по отношению к оксидам в сравнении с фтороводородом и плавиковой кислотой.

Реакции разложения компонентов титанового шлака в указанном расплаве протекают следующим образом:

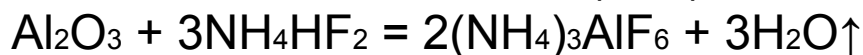
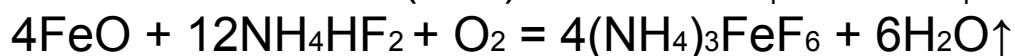
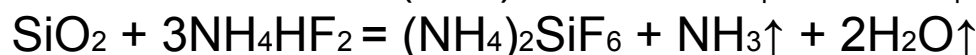
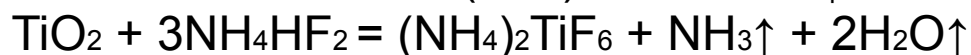


Рисунок 8. Аппарат для разложения титанового шлака

Определение условий разложения титанового шлака

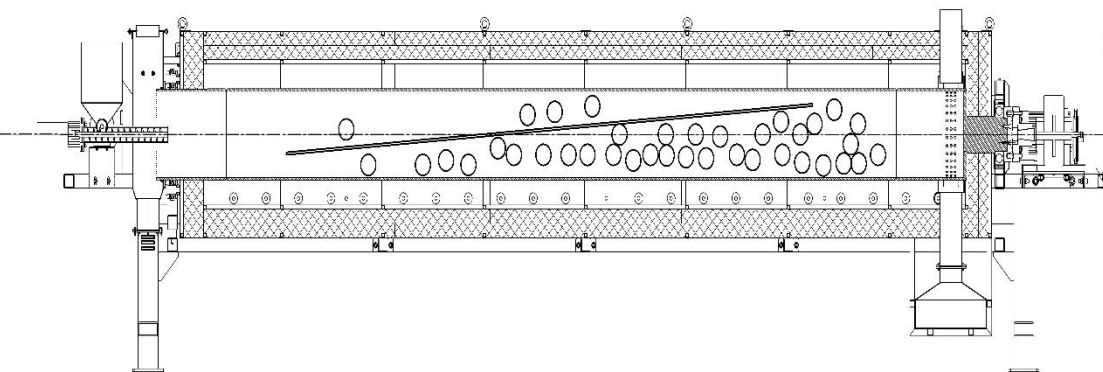


Рисунок 9. Барабанная вращающаяся печь фтораммонийного разложения титанового шлака

Условия разложения концентрата:

- Температура: **170 – 210 °С.**
- Время процесса: **60 мин.**
- Избыток NH_4HF_2 : **0 – 50 %.**
- Процесс проводится при постоянном перемешивании с мелящими телами (шары и колосники).

Результат: степень реагирования титановой составляющей – **95 %.**

Таблица 3. Определение степени реагирования титана при стехиометрическом соотношении реагентов

Температура, °С	Время, мин	Степень реагирования Ti, %
170	60	75,6
	90	77,9
	120	78,3
200	60	83,3
	90	84,2
	120	85,0
230	60	70,7
	90	72,1
	120	75,8

Таблица 4. Определение степени реагирования титана при 200 °С в зависимости от избытка NH_4HF_2

Избыток NH_4HF_2 , %	Время, мин	Степень реагирования Ti, %
0	60	83,3
	90	84,2
	120	85,0
30	60	90,4
	90	94,0
	120	95,3
50	60	91,3
	90	94,6
	120	95,8

Определение условий выделения кремния

Отделение кремния сублимацией проводилось при температурах, °С: 320, 350, 380, 410. Параллельно с сублимацией $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ происходит частичное разложения комплексных соединений железа и титана:

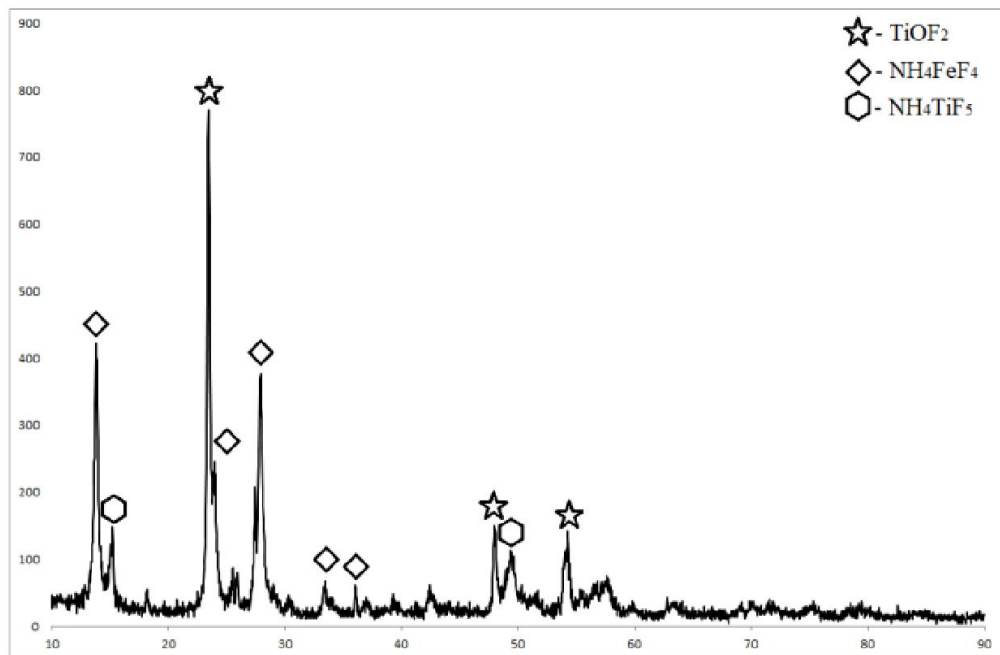
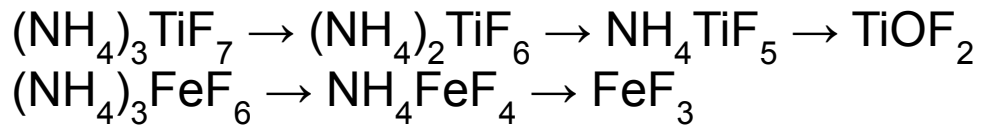


Рисунок 11. РФА продукта сублимации ГФСА при 380 °С



Рисунок 10. Шнековый сублиматор $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$

- По результатам экспериментов установлена оптимальная температура процесса – 380 °С. Время пребывания материала в зоне реакции – 90 мин. Процесс протекает на 99,9 %
- Процесс сопровождается разложением фтораммонийных комплексных соединений титана и примесей.

Определение условий селективного перевода титана в раствор

Таблица 5. Степень выщелачивания титана (%) раствором NH_4F при 25 °С

Время выщелачивания, мин	30	60	90	120	
Содержание NH_4F в растворе, %	5	71	75	80	82
	10	73	78	81	83
	15	72	73	80	81
	20	61	65	66	66

Таблица 6. Степень выщелачивания титана (%) раствором NH_4F при 70-80 °С

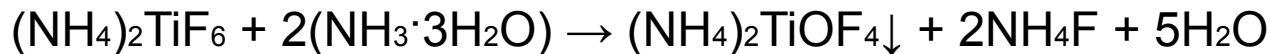
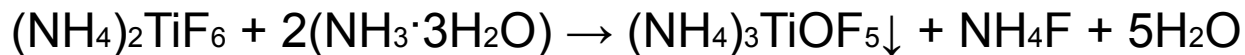
Время выщелачивания, мин	30	60	90	120	
Содержание NH_4F в растворе, %	5	85	91	95	98
	10	86	89	92	94
	15	82	85	88	90
	20	80	81	82	84

Для выщелачивания был использован раствор NH_4HF_2 . Массовое соотношение титансодержащего продукта к воде составляло 1:10. Концентрация NH_4HF_2 в растворе варьировалась добавлением твердой соли.

По результатам проведенных исследований установлено, что с ростом температуры и концентрации гидрофторида аммония в растворе растворимость титана остается на прежнем уровне. При этом растворимость примесных хромофорных элементов (Fe, Mn) резко снижается. Переход алюминия в раствор не отмечен.

Определение условий осаждения титана

Осаждение титана проводилось с использованием 25 %-ного раствора аммиачной воды до pH=9.



Последующая промывка аммиачной водой позволяет снизить содержание фтора в осадке. Полное его удаление достигается пиролизом острым паром или обработкой гидроксидом калия.

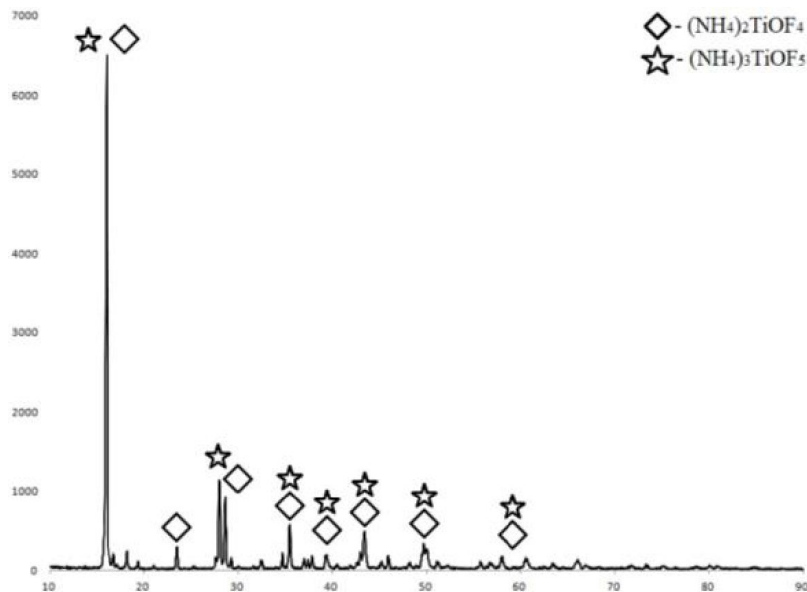


Рисунок 13. РФА продукта осаждения титана

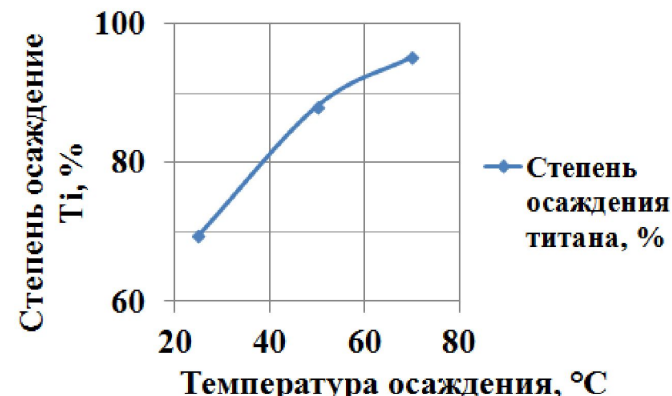


Рисунок 12. Степень осаждения титана в зависимости от температуры раствора

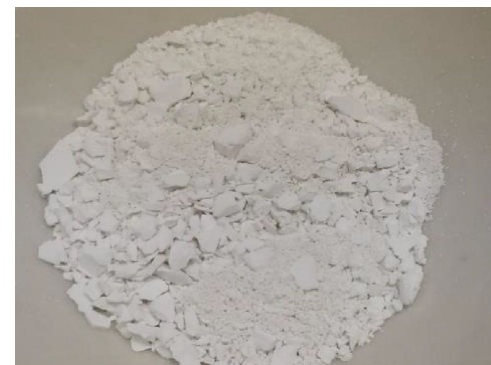


Рисунок 14. Высушенная титановая паста

Определение условий получения рутильной формы диоксида титана.

При осаждении титана из раствора фтораммонийного комплекса аммиачной водой, последующей промывки, сушки и кальцинации образуется анатазная форма TiO_2 , которая менее востребована на рынке пигментов, в отличие от рутила.

Для формирования рутила, по аналогии с классическими технологиями, были использованы рутилизирующие добавки (хлориды аммония, цинка и алюминия).

Обработка осуществлялась промывкой титанового осадка раствором рутилирующей добавки с последующей фильтрацией и прокаливанием осадка. Наилучшие результаты были достигнуты при использовании хлорида алюминия.

Таблица 7. Степень рутилизации TiO_2 при обработке $AlCl_3$

№	Концентрация $AlCl_3$ в растворе, %	Температура прокалики, °C	Форма TiO_2
1	1	700	Анатаз
2	2	700	Анатаз – 90 % Рутил – 10 %
3	4	700	Анатаз – 62 % Рутил – 38 %
4	1	800	Анатаз – 74 % Рутил – 26 %
5	2	800	Анатаз – 40 % Рутил – 60 %
6	4	800	Анатаз – 23 % Рутил – 77 %
7	1	900	Анатаз – 25 % Рутил – 75 %
8	2	900	Рутил
9	4	900	Рутил

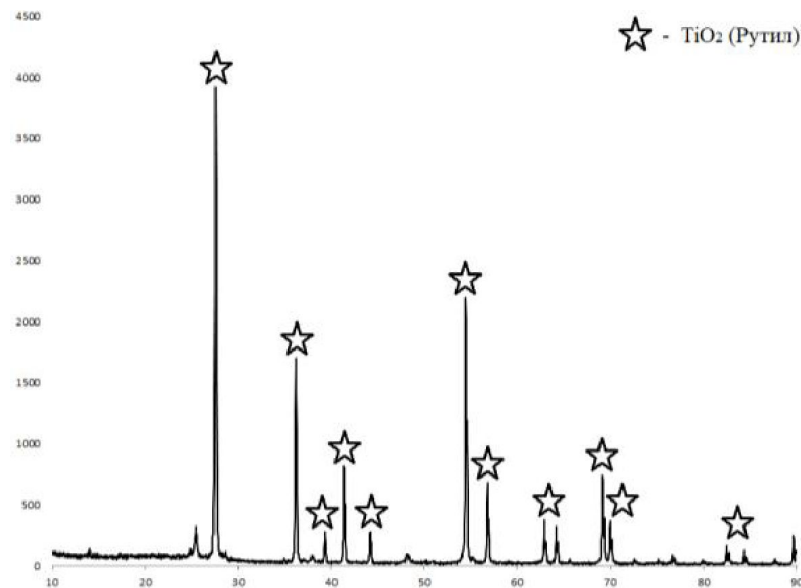


Рисунок 15. РФА диоксида титана, полученного по 9 эксперименту

Характеристика полученного продукта

Полученный в результате работ диоксид титана может быть направлен на поверхностную обработку с получением пигментного диоксида титана. Данное соединение используется в производстве лакокрасочной продукции, пластмасс, керамики и т.д..

Таблица 8. Состав полученного диоксида титана

Компонент	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	П.п.п.
Содержание, %	97,42	2,43	0,13	0,02

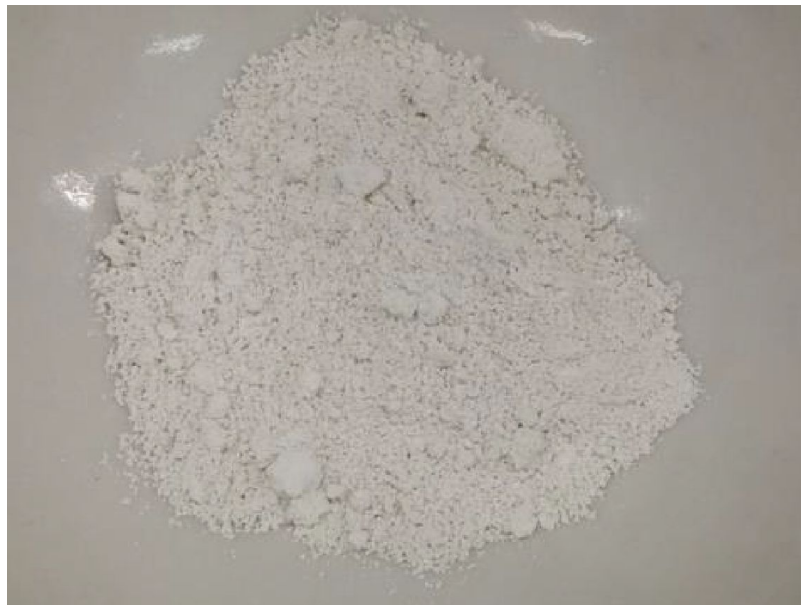


Рисунок 16. Диоксид титана рутильной формы

Разработка принципиальной технологической схемы

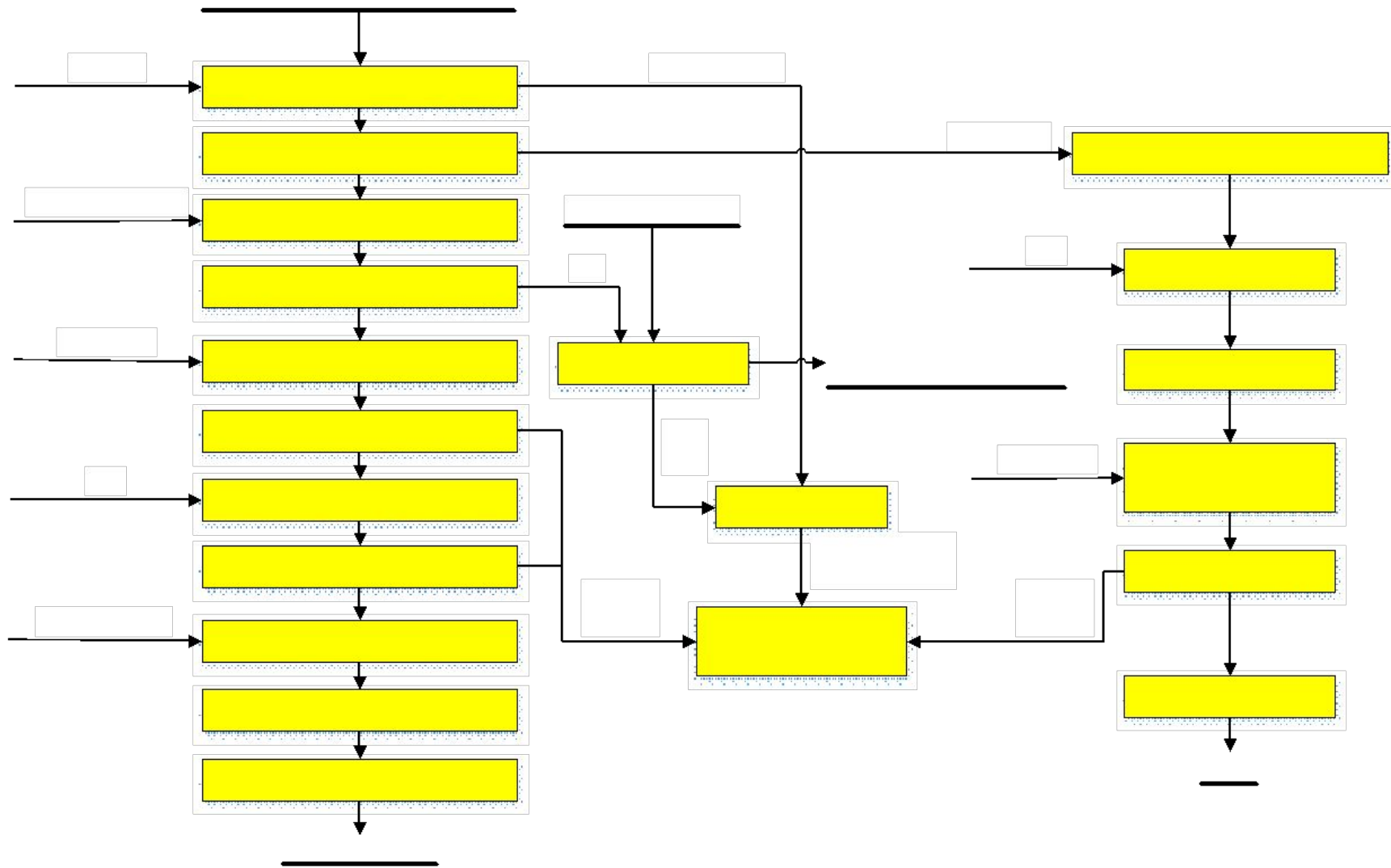


Рисунок 17 – Технологическая схема переработки титанового шлака

Выводы

1. Существующие в промышленности методы получения диоксида титана имеют ряд требований к сырью, что вносит существенные ограничения на использование имеющейся минерально-сырьевой базы.
2. Использование фтораммонийного способа позволяет расширить перечень используемого сырья (ильменит, титаномагнетит, титановые шлаки).
3. Отделение примесей титана от основных хромофорных примесей возможно реализовать в растворах.
4. Использование добавок дает возможность получать диоксид титана как рутильной, так и анатазной модификаций.

Благодарности

1. Дмитриеву Андрею Николаевичу, Витькиной Галине Юрьевне и Кантаеву Александру Сергеевичу в помощи при организации и проведении работ.
2. Исследование проведено в рамках гранта РФФИ № 19-35-50074 мол_нр «Разработка фтораммонийного способа переработки титановых шлаков металлургического производства с получением диоксида титана».

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
профессионального образования
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»



ОБЗОР СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ ДИОКСИДА ТИТАНА

Смороков Андрей Аркадьевич

(Томский политехнический университет, г. Томск, wolfraum@yandex.ru)

Действительный член РАЕН и АИН им. А.М. Прохорова,

д.т.н., Дмитриев Андрей Николаевич

(Институт Metallургии УрО РАН, г. Екатеринбург)

к.т.н., Кантаев Александр Сергеевич

(Томский политехнический университет, г. Томск)

Томск 2020