

НАУКОВО-ТЕХНІЧНА ІНФОРМАЦІЯ

АНАЛІЗ МОЖЛИВОСТЕЙ РОЗКЛАДАННЯ ВАЖКОРОЗЧИННИХ СПОЛУК ТИТАНУ

На виробництвах титан діоксиду, існує проблема накопичення твердих техногенних відходів. Одним з видів таких відходів є шлами, які утворюються внаслідок неповного розкладання природних концентратів. Такі шлами містять до 44–48 % сполук титану у вигляді рутильної модифікації або подвійної сульфатнокислотної солі титану (IV) та феруму (III) [1].

Для «розчинення» (розкладання) титану (IV) оксидів може бути використана плавикова кислота, яка вважається їх кращим «розчинником», а також «царська водка», нітратна кислота і ряд сумішей. Застосування вищевказаних кислот, які можуть розкласти всі модифікації титан діоксиду, у виробничих умовах важко з таких причин: кислоти і кислотні суміші коштовні та агресивні. З екологічної точки зору шкода від їх використання може бути значно більшою, ніж користь.

Іншим підходом [2] у технології виробництва титан діоксиду пігментного запропоновано використовувати реагенти лужної природи, наприклад, такі, як гідроксиди лужних і лужноземельних металів, їх карбонати, сульфати, сульфіди і сульфіти.

Результатом спікання з такими реагентами є утворення метатитанових відповідних лужних та лужноземельних металів узагальноною формулою $(Me)_xTiO_3$, де $x = 1,2$. Твердофазне розкладання за такою схемою не є прийнятним для видобування TiO_2 з важкорозчинних сполук у його виробництві за сульфатнокислотою технологією, тому що призводить до появи декількох додаткових технологічних операцій: відмивання твердих відходів з кислотою реакцією середовища від кислих продуктів, сплавлення, що відбувається за досить високих температур (700-900 °C протягом 5–7 годин), утилізація відходів.

Відомо, що дія амоній сульфату може значно покращити розкладання сполук титану, бо має здатність взаємодіяти при нагріванні [3].

У даній роботі визначали твердофазну взаємодію рутилу з реагентами у конденсованому стані в неізотермічних умовах методом термічного аналізу (термогравіметричного (TG), диференційно-термічного аналізу (DTA), диференційно-термогравіметричного аналізу (DTG) на дериватографі системи Паулік, Паулік, ЕРДЕЙ, Q-1500D.

Термічні дослідження проводили для суміші рутилу з вмістом основної речовини 98 % з амоній карбонатом (рис. 1), з амоній хлоридом (рис. 2) та амоній сульфатом (рис. 3), а також для чистого амоній сульфату (рис. 4). Реагенти відповідали кваліфікації «х.ч.». Співвідношення рутилу до реагентів складало 4:1. перед випробуванням компоненти висушували до постійної маси та перемішували.

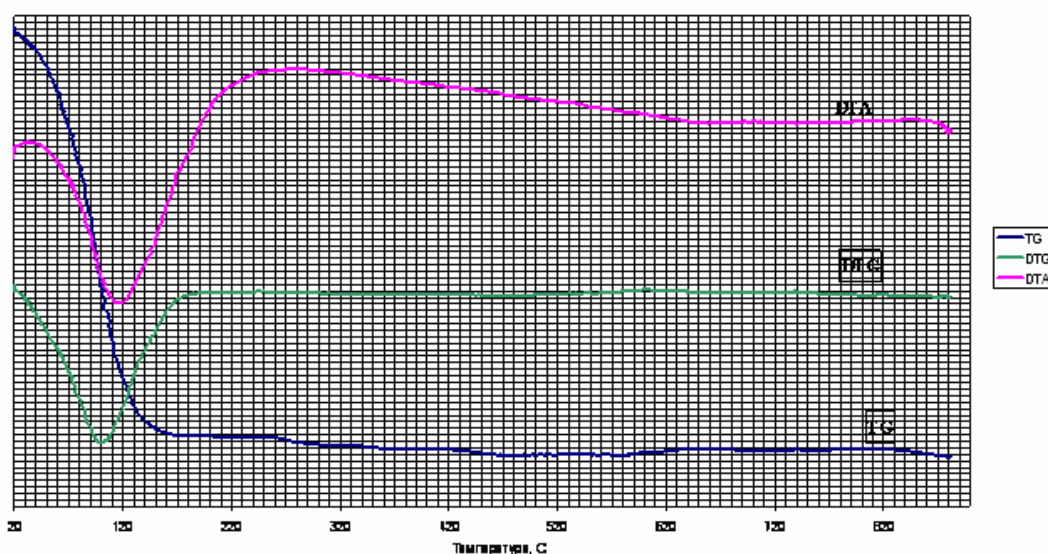


Рис. 1. Термограма суміші $TiO_2+(NH_4)_2CO_3$ (наважка 0,55 г, після прожарювання 0,38 г)

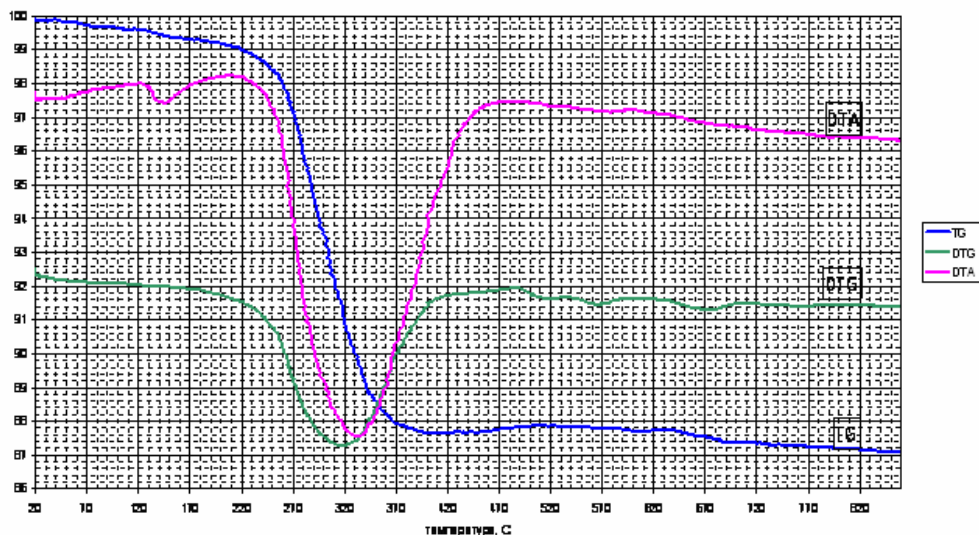


Рис. 2. Термограма суміші $\text{TiO}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ (наважка 0,63 г, після прожарювання 0,32 г)

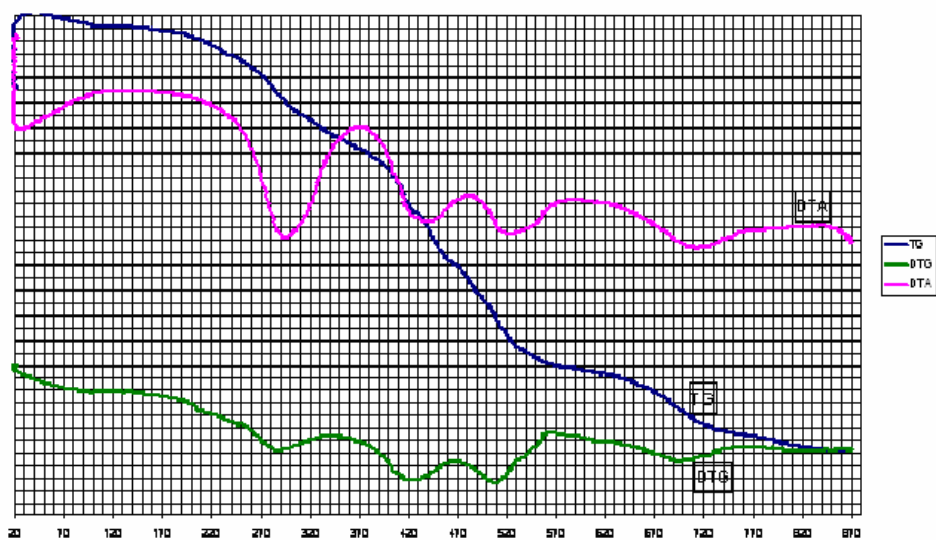


Рис. 3. Термограма суміші $\text{TiO}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (наважка 0,55 г, після прожарювання 0,39 г)

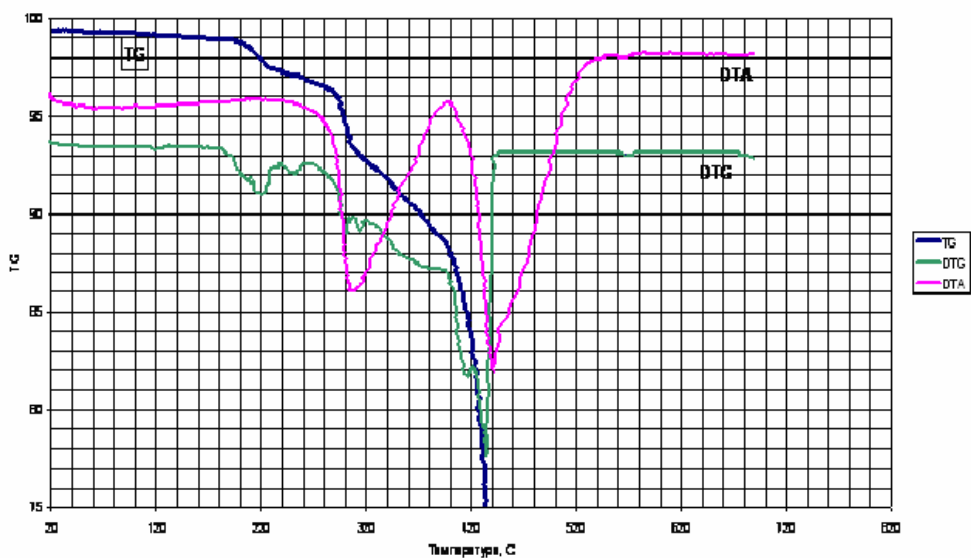


Рис. 4. Термограма амоній сульфату (наважка 0,82 г, маса після прожарювання 0,0 г)

Аналіз DTA, DTG та TG-кривих показав, що процес взаємодії амонійвмісних солей проходить з рутилом за різними механізмами. В суміші з амоній карбонатом спостерігається самовільне розкладання речовини до 150 °С та відсутність подальшої взаємодії з TiO₂ (рутилом) продуктів розкладання амоній карбонату (рис. 1).

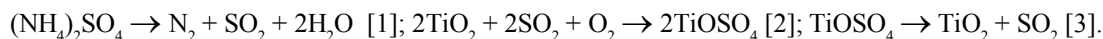
У суміші «ругил-NH₄Cl» спостерігається розкладання NH₄Cl, що супроводжується процесом взаємодії з оксидом титану (IV) за температур 330-380 °С (рис. 2).

Розкладання амоній сульфату починається близько 200 °С та повністю закінчується при температурі 420 °С (рис. 4). Дві стадії процесу, які можна спостерігати на кривій TG, відбуваються з ендотермічними ефектами.

Процес взаємодії амоній сульфату з рутилом (рис. 3) протікає з поглинанням тепла. Процес характеризується чотирма термодинамічними ефектами:

I. від 200 до 350 °С; II. від 370 до 470 °С; III. від 470 до 570 °С; IV. від 620 до 670 °С.

Це свідчить про те, що в інтервалі температур від 200 до 350 °С починається розкладання сульфату амонію, яке супроводжується його плавленням, а при 370–470 °С – взаємодія титан діоксиду з амоній сульфатом. Вище 470 °С спостерігається термічне розкладання, котре вірогідно відбувається з утворенням динітрогену та сульфур діоксиду:



За допомогою метода Фримера і Керола [4] розраховані значення «ефективної» E_a для першої та третьої стадій взаємодії, які склали, відповідно, 42 та 48 кДж/моль. Оцінені порядки реакції (n) постадійно, які складають, відповідно, 0,94; 2,12; 0,98.

Проведені дослідження щодо можливості розкладання шламу у присутності сульфату амонію. Використавши дані дериватографічних досліджень, а саме той факт, що температура 700 °С є цілком достатньою для повного розкладання титан оксосульфату. Для проведення твердофазної реакції обраний такий режим: спікання при 600 °С, час спікання – одна година. Шлам змішували з сульфатом амонію без попереднього подрібнювання та підсушування і прокалювали у повітряній атмосфері в ізотермічних умовах. Отримували продукт, що містив 88,3 % титан діоксиду рутильної модифікації, 9,4 % ферум оксиду, до 1,0 % залишки інших металів.

Висновки

У результаті проведених дериватографічних досліджень показана можливість використання амоній хлориду та амоній сульфату як реагентів для твердофазної реакції з важкорозчинними сполуками титану та запропонований механізм взаємодії з амоній сульфатом. За результатами розрахована ефективна енергія активації та порядки реакції. Показана можливість отримання концентрату TiO₂ методом спікання шламу з сульфатом амонію.

Перелік посилань

1. Беккерман Л. И. Состав и свойства продуктов сульфатизации измененных ильменитовых и рутиловых концентратов / Л. И. Беккерман, И. Н. Забродин // Журнал прикладной химии. – 1973. – № 7. – С. 1427–1430.
2. Беккерман Л. И. Фазовый состав и растворение продукта сульфатизации рутилизованного сырья / Л. И. Беккерман, А. И. Шейкман // Журнал прикладной химии. – 1973. – № 1. – С. 176–178.
3. Чернов Р. В. Изучение процессов спекания двуокиси титана и окислов железа с сульфатом аммония / Р. В. Чернов, И. Г. Ковзун // Журнал прикладной химии. – 1974. – № 9. – С. 1910–1913.
4. Горшков В. С. Методы физико-химического анализа вязущих веществ / В. С. Горшков, В. В. Тимашев, В. Г. Савельев. – М. : Высш. школа, 1981. – 335 с., ил.

Одержано 10.10.2009

© Н. О. Круглова, О. В. Павленко, канд. техн. наук О. Ю. Мараховська

Інститут Сумського державного університету, м. Шостка

N. A. Kruglova, O. V. Pavlenko, A. U. Marahovskaya

ANALYSIS OF POSSIBILITIES FOR DECOMPOSITION OF HARDLY-SOLUBLE COMPOUNDS OF TITANIUM