

Исследование кинетики растворения титанатов с целью усовершенствования сернокислого способа получения диоксида титана из ильменита

к.х.н. Русакова С.М., к.х.н. доц. Артамонова И.В., Терехова М.В.
Университет машиностроения
8-926-664-30-40, dolgaleva_inna@mail.ru

Аннотация. Исследованы зависимости скоростей растворения различных титанатов от концентрации серной кислоты. Предложено уравнение, описывающее кинетические кривые растворения ильменита. Найден метод, позволяющий проводить выщелачивание ильменита в серной кислоте с концентрацией 0.1 моль/л.

Ключевые слова: диоксид титана, ильменит, кинетика растворения.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственной программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013годы» (контракты №14.740.11.1095, 16.740.11.0679) и аналитической ведомственной целевой программы (шифр заявки № 3.5258.2011).

Введение

Повышенный интерес к диоксиду титана TiO_2 проявляется во всех областях человеческой деятельности. Так, после установления его высокой фотокаталитической активности стало перспективно его применение в качестве материала для создания фильтрующих систем. Диоксид титана участвует в реакциях разложения органических соединений и обладает способностью окислять токсичные газы. С использованием диоксида титана разработана технология самоочищающихся поверхностей, что представляет огромный интерес в различных отраслях промышленности, в том числе в автомобилестроении. Например, тонирующие плёнки, произведенные на основе оксида титана, способны задерживать до 99% ультрафиолетового излучения, обеспечивая при этом высокое пропускание видимого света, что не только уменьшает энергозатраты на кондиционирование салона автомобиля, но и снижает интенсивность выгорания обивки. Кроме того, при попадании ультрафиолетового излучения на нанопокрывание из диоксида титана происходит фотокаталитическая реакция, в результате которой содержащиеся в воздухе молекулы воды превращаются в радикалы гидроокиси ($HO\bullet$) – сильные окислители, которые окисляют органические загрязнители на поверхности стекла до газообразных продуктов (CO_2 , H_2O и др.) [1].

Российская Федерация обладает крупными мировыми запасами ильменита (титановой руды, основным компонентом которой является титанат железа $FeTiO_3$), но известные в настоящее время способы переработки титаносодержащего сырья имеют существенные недостатки. Поэтому необходимо изыскивать новые технологии и оптимальные условия выделения соединений титана из обедненных руд.

Самым распространенным способом производства диоксида титана является сернокислый метод, который приводит к образованию значительного количества промежуточных и отработанных растворов, содержащих H_2SO_4 . Так, например, при производстве 1 т пигментного диоксида титана сульфатным способом образуется до 5 м³ гидролизной серной кислоты, содержащей примеси $FeSO_4$, $TiOSO_4$, Al_2O_3 , ванадий и другие элементы и несколько десятков кубометров кислых сточных вод, содержащих H_2SO_4 , $FeSO_4$, $TiOSO_4$ и др. вещества. Гидролизную кислоту после концентрирования нельзя возвращать в производственный цикл из-за присутствующей в ней взвеси гидроксида титана, что может вызвать преждевременный гидролиз растворов. Таким образом, возникает необходимость разработки альтернативных методов производства металлов, оксидов и солей, которые позволили бы сни-

зять количество используемой в процессе серной кислоты.

Цель работы – изучение влияния различных факторов (концентрации серной кислоты, температуры, природы вещества) на кинетику растворения TiO_2 и титанатов различных металлов в серной кислоте для определения условий, позволяющих снизить количество серной кислоты при производстве диоксида титана.

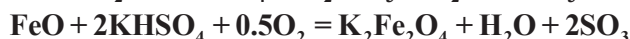
Методика эксперимента

Навеску ильменита массой 0,5 г вводили в термостатируемый реакционный сосуд, содержащий 0,25 л водного раствора H_2SO_4 . Растворение минерала проводили в термостатируемом реакторе с использованием магнитной мешалки при различных значениях температуры (343-363 К) и частоты вращения магнитной мешалки (200-550 об/мин). Пробы объемом 5 мл периодически отбирали с помощью стеклянного шоттовского фильтра № 4. Приготавливали исследуемые и стандартные растворы, содержащие ионы титана (IV) и железа (II), и измеряли их оптические плотности относительно нулевого раствора на спектрофотометре СФ-56 по методике, изложенной в [2].

Особенности получения плава ильменита с гидросульфатом калия

Сплавление минерала ильменита с гидросульфатом калия осуществлялось в муфельной печи с доступом кислорода при температуре 673 К в течение 30 мин.

Взаимодействие оксидов железа и титана с гидросульфатом калия описывается следующими уравнениями реакций:



В результате титан переходит в более растворимую форму, в состав титаната калия, который хорошо растворим в серной кислоте с концентрацией 0.1 моль/л при 330-350 К.

Результаты и их обсуждение

Влияние диффузии на кинетику растворения ильменита в серной кислоте

Для того чтобы установить влияние диффузии на кинетику растворения ильменита в серной кислоте, была экспериментально исследована зависимость кинетики растворения ильменита в H_2SO_4 с концентрацией 18 моль/л при $T=370$ К от частоты вращения магнитной мешалки (250, 350, 500 об/мин). Выявлено, что кинетика растворения ильменита не зависит от частоты вращения магнитной мешалки, что указывает на кинетический контроль процесса (то есть отсутствует влияние диффузии на скорость реакции).

Зависимость степени растворения ильменита от концентрации серной кислоты

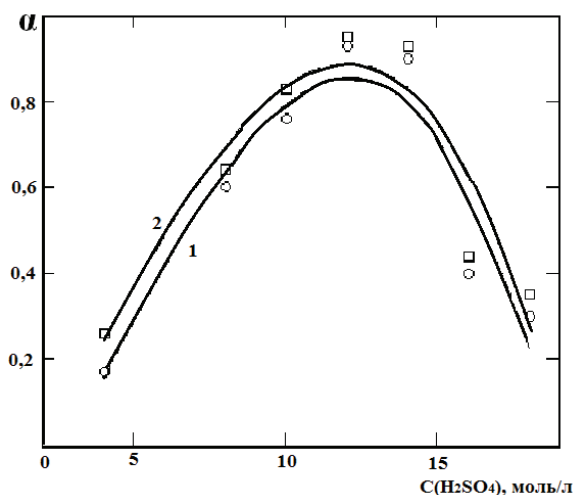


Рисунок 1. Зависимость доли растворенного ильменита от концентрации серной кислоты: 1-растворение диоксида титана, 2 - растворение ильменита

На рисунке 1 представлены экспериментальные данные зависимости доли растворен-

ного ильменита и диоксида титана от концентрации серной кислоты при температуре 363 К.

С ростом концентрации H_2SO_4 степень растворения ильменита сначала увеличивается, а затем уменьшается, что можно объяснить образованием на поверхности ильменита соединения титанилсульфата $TiOSO_4$, которое препятствует его дальнейшему растворению. Концентрация серной кислоты, при которой осуществляется максимальное извлечение диоксида титана из минерала, находится в диапазоне 10-14 моль/л. Но и при данных высоких концентрациях не происходит полного извлечения диоксида титана из ильменита при заданной температуре.

Для того чтобы предложить метод перевода ильменита в более растворимое соединение, исследована кинетика растворения различных титанатов в серной кислоте.

Исследование скорости растворения различных титанатов в серной кислоте

Экспериментально изучено влияние природы титанатов K_2TiO_3 , $CaTiO_3$, $FeTiO_3$, $PbTiO_3$ на кинетику их растворения в серной кислоте (рисунок 2).

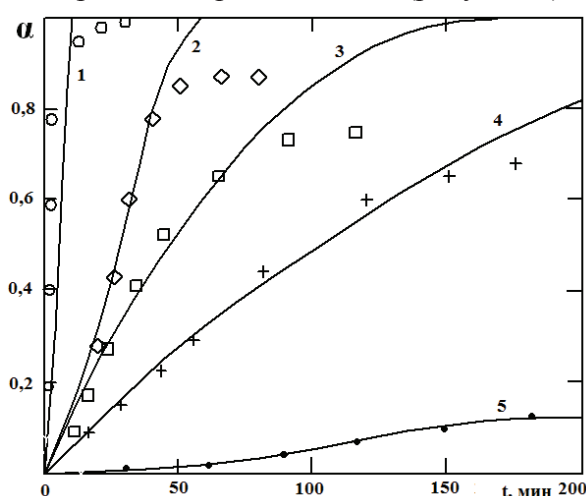


Рисунок 2. Зависимость доли титанатов, растворенных в H_2SO_4 концентрации 14,5 моль/л, от времени: 1- K_2TiO_3 , 2- $PbTiO_3$, 3- $FeTiO_3$, 4- $CaTiO_3$, 5 - TiO_2 .

Точки – экспериментальные данные, линии – графическое решение уравнения цепного механизма растворения:

$$\bar{b} = 1 - \exp(-A \cdot sh(W \cdot t)), \quad (1)$$

где \bar{b} – доля растворенного титаната, выраженная в долях единицы;

A – количество активных центров на поверхности титаната;

W – скорость растворения (мин⁻¹);

t – время [3-7].

Результаты расчета удельных скоростей растворения титанатов представлены в таблице 1, где $t_{0,5}$ – время растворения 50% навески.

Таблица 1

Удельные скорости растворения титанатов

Титанат	$t_{0,5}$, мин	W , мин ⁻¹
K_2TiO_3	5,31	0,9
$CaTiO_3$	28,12	0,07
$FeTiO_3$	46,68	0,015
$PbTiO_3$	101,33	0,007

Как видно из рисунка 2, максимальную скорость растворения имеет титанат калия – плав, приготовленный на основе гидросульфата калия. Титанат железа, являющийся основ-

ным компонентом минерала ильменит, отличается более низкой скоростью растворения, что свидетельствует о целесообразности перевода титаната железа в титанат калия путем сплавления ильменита с гидросульфатом калия для более полного извлечения TiO_2 из ильменита. Кроме того, перевод исходного минерала в более растворимую форму позволяет проводить процесс выщелачивания ильменита в растворе серной кислоты концентрации 0,1-1 моль/л.

Выводы

1. Установлено, что с увеличением концентрации серной кислоты от 9 до 14.5 моль/л скорость растворения FeTiO_3 возрастает, но наблюдается неполное растворение исследуемых образцов. Для их полного растворения необходимо увеличивать температуру либо переводить диоксид титана в состав более растворимых титанатов.
2. Сплавление KHSO_4 с FeTiO_3 резко интенсифицирует процесс растворения ильменита, что позволяет избежать использования высоких температур и концентрации серной кислоты при выщелачивании минерала.

Литература

1. Пармон В.Н. Фотокатализ: Вопросы терминологии //Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии. /Ред. К.И. Замараев, В.Н. Пармон. Новосибирск: Наука, 1991. с. 7-17.
2. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. /Пер. с польск./ Под ред. Ю.А. Золотова //-М.: Мир, 1971 – 502 с.
3. Kokorin A. I., Poznyak S. K., Kulak A. I. / Electroanalytical chemistry 442 (2), 99 (1998) D.F. Ollis, H. Al-Ekabi. (Eds.): Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air // Amsterdam: Elsevier . Elsevier, Amsterdam (1993)
4. Русакова С.М., Горичев И.Г., Артамонова И.В., Терехова М.В.. / Экологические аспекты получения диоксида титана // Экология промышленного производства, 2013, №1, с. 21-26.
5. Sasikumar C., Rao D.S., Srikanth S., Mukhopadhyay N.K. and Mehrotra S.P., Dissolution studies of mechanically activated Manavalakurichi ilmenite with HCl and H_2SO_4 . // Hydrometallurgy. V.88. No.1-4. 2007. P. 154-169.
6. Abhishek L., Animesh JHA. / Kinetics and reaction mechanism of soda ash roasting of ilmenite ore for the extraction of titanium dioxide. // Metallurgical and material transaction B, December-2007, V.38B. P.939-948.